



Академия наук СССР

Научный совет по электрохимии АН СССР

Министерство химической промышленности СССР

Государственный комитет по народному
образованию СССР

Государственный комитет по народному
образованию ЭССР

Тартуский государственный университет

ДВОЙНОЙ СЛОЙ И АДсорбция НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ VIII

Тезисы докладов всесоюзного симпозиума
23 - 25 июня 1988 г.

ТАРТУ 1988

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА СТЕКЛОУТЛЕРОДЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

И.А.Авруцкая, Т.А.Архипова, С.С.Кучеров
Ю.Б.Хохряков, А.Н.Журавлев

Московский химико-технологический институт
им. Д.И.Менделеева

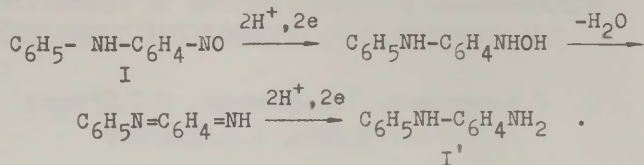
Вольтамперометрия на стеклоуглероде дает широкие возможности для изучения кинетики и механизма электрохимических реакций с участием ряда органических соединений, идентификации продуктов электролиза, подбора катализаторов-переносчиков и условий электросинтеза.

В качестве рабочего электрода был использован стержень из стеклоуглерода марки СУ-20. Вольтамперные кривые снимали на вращающемся дисковом электроде, а циклические вольтамперограммы – на стационарном. Стеклоуглерод, впрессованный в тефлон, шлифовали на мелкой шкурке, затем полировали на фетре. После промывки дистиллированной водой электрод выдерживали в концентрированной серной кислоте и снова тщательно промывали. Значения потенциалов приведены относительно хлорсеребряного электрода.

Электровосстановление ароматических и гетероциклических соединений: 4-нитрозодифениламина (I), 4-нитрозоантипирина (II) и 2,4,6-триамино-5-нитрозопиримидина (III) в сильно кислой среде протекает при потенциалах растворения ртути /I,2/. На стеклоуглероде возможна оценка их электрохимического поведения во всей области pH. Наблюдаемые на стационарном электроде пики, а на вращающемся электроде – волны I–III имеют диффузионную природу и отвечают восстановлению до соответствующих аминопроизводных I'–III'. Пики окисления последних видны во всей области pH. Они лимитируются диффузией и соответствуют процессу окисления с участием двух электронов до иминопроизводных. На циклических вольтамперных кривых I–III при развертке потенциала в анодную сторону во всей области pH отмечаются пики окисления продуктов электролиза – I'–III'.

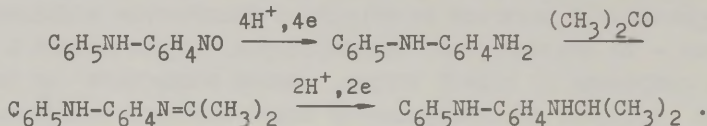
Для I показано, что суммарный четырехэлектронный процесс включает две двухэлектронные стадии, между которыми протекает химическая реакция дегидратации промежуточно образующегося гидроксиламинопроизводного в иминосоединение, которое восстанавливается при потенциалах, на 400–600 мВ менее отрицатель-

ных по сравнению с I



Скорость химической реакции выше в щелочной среде по сравнению с кислой и увеличивается с повышением температуры. Пик окисления гидроксиламинопроизводного для I зафиксирован в кислой среде при -30° . Для II и III выделить промежуточную стадию не удалось.

Все стадии электрохимического восстановительного алкилирования ацетоном 4-аминодифениламина, образующегося в результате восстановления 4-нитрозодифениламина, можно наблюдать на циклической вольтамперной кривой на стеклоуглероде.



Для I в присутствии ацетона в кислой среде имеются пики восстановления продукта конденсации 4-аминодифениламина с ацетоном, а также общий пик окисления 4-аминодифениламина и 4-изопропиламинодифениламина, который можно разделить введением в раствор после окончания развертки в катодном направлении салицилового альдегида, связывающего первый из аминов в основание Шиффа и не реагирующего со вторым. С помощью вольтамперометрии на стеклоуглероде определены необходимое для реакции количество ацетона, являющегося одновременно реагентом и растворителем, и условия восстановления образующегося основания Шиффа.

На примере восстановления нитробензола показана эффективность использования циклической вольтамперометрии на стеклоуглероде для оценки роли и подбора катализаторов-переносчиков. Необходимость использования последних связана с тем, что в процессе восстановления ароматических нитросоединений до аминов образуются труднее восстанавливающиеся и склонные к химическим превращениям гидроксиламинопроизводные. На циклической вольтамперограмме нитробензола отмечается пик его восстановления до фенилгидроксиламина. При реверсе развертки

потенциала появляется пик окисления фенилгидроксиламина и нитробензол. Если развертка потенциала в катодную сторону осуществляется до потенциалов, отрицательнее $-1,4$ В, то при последующем реверсе потенциала появляется пик окисления анилина. Ионы Ti^{4+} и V^{4+} восстанавливаются при потенциалах, более отрицательных по сравнению с первой стадией восстановления нитробензола, но не достигающих потенциалов восстановления фенилгидроксиламина. При одновременном присутствии в растворе нитробензола и ионов переменной валентности нужную форму катализатора-переносчика генерировали на электроде параллельно с восстановлением нитробензола. В присутствии Ti^{4+} и V^{4+} при поляризации электрода до потенциалов одновременного восстановления нитробензола и этих ионов, но не достаточных для электрохимического восстановления фенилгидроксиламина, на анодной ветви отмечается уменьшение пика окисления фенилгидроксиламина и появление пика окисления анилина. Наличие последнего в продуктах является следствием химической реакции восстановленной формы катализатора-переносчика с нитробензолом или фенилгидроксиламином, протекающей с большей скоростью с последним по сравнению с первым.

Вольтамперометрия на стеклоуглероде может быть использована для подбора катализатора-переносчика и в случае электрохимически неактивных на этом электроде соединений. Так по результатам вольтамперометрии, дихлор- и монохлоруксусные кислоты электрохимически неактивны на стеклоуглероде в кислой среде. Оценку возможности их взаимодействия с ионами металлов переменной валентности производили, генерируя восстановленную форму катализатора-переносчика во время катодного цикла и фиксируя изменение высоты пика окисления этой формы при введении в раствор хлоруксусных кислот. Таким образом были исследованы системы на основе ионов железа, олова, ванадия, титана и хрома. Установлено, что дихлор- и монохлоруксусные кислоты восстанавливаются ионами Cr^{2+} .

Л и т е р а т у р а

1. Архипова Т.А., Авруцкая И.А., Фиошин М.Я. //Электрохимия. 1985. Т.21. С.1369.
2. Кучеров С.С., Авруцкая И.А. //Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1141.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ НИКЕЛЯ НА СВЕЖЕОБРАЗОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

Т.Р.Агладзе, Л.Э.Джанибахчиева, Я.М.Колотыркин

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Грузинский политехнический институт им. В.И.Ленина

Бестоковые потенциалы металлов группы железа в водных растворах электролитов, содержащих собственные ионы, при обычных температурах принимают неравновесные значения, что объясняется заторможенностью (низкими плотностями тока обмена) электрохимических процессов разряда-ионизации этих металлов по сравнению со скоростями коррозионных процессов. Ранее [1, 2] было установлено, что при контакте свежесформированной поверхности (СОП) никеля с деаэрированными водными растворами, содержащими ионы никеля, при комнатной температуре на межфазной границе в течение некоторого времени устанавливается равновесный потенциал системы Ni/Ni^{2+} . Это обстоятельство позволяет изучить кинетику и механизм реакции разряда-ионизации никеля в условиях, когда поверхность металла ведет себя обратимо по отношению к собственным ионам.

Поляризационные измерения проводили в деаэрированных растворах состава $X \text{ м NiA} + Y \text{ м NaA} + Z \text{ м NaB}$ ($X+Y+Z=0,5$), где $A - \text{F}^-$, SO_4^{2-} ; $B - \text{SO}_4^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , методом импульсного ступенчатого переключения потенциала СОП от равновесного значения (E_p) в катодном и анодном направлениях с высотой ступени 0,02 В при автоматической компенсации омического падения напряжения и регистрации переходных кривых ток-время. Было установлено, что при разломе образца при E_p равновесное состояние (нулевое значение тока) достигается за время $t_p \sim 40 \text{ мс}$, а квазистационарное состояние при однократном переключении потенциала - за 10 мс *.

Квазистационарные кривые ($E, \lg i$), измеренные на свежей поверхности никеля во фторидных и смешанных растворах, характеризуются линейными участками, наклон которых практически не зависит от природы аниона и pH и составляет $0,12 \pm 0,005 \text{ В}$.

*) Квазистационарным считали ток, сохраняющий постоянное значение за время $t \leq t_p$.

Во фторидных растворах анодные кривые симметричны катодным, а в сульфатных и смешанных электролитах тафелевские прямые наблюдаются в области небольших перенапряжений ($\eta \leq 50$ мВ); при больших перенапряжениях анодные кривые искажаются в результате пассивации электрода *. Из анализа кинетических закономерностей следует, что плотность тока обмена реакции разряда-ионизации никеля, определенная из данных экстраполяции катодных и анодных тафелевских прямых на E_p , не зависит от pH и снижается в ряду анионов: F^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- .

Таблица

Кинетические параметры реакции
разряда-ионизации никеля в растворах состава
0,05 М NiF_2 +0,45 М NaF и 0,5 М NaF+ IO_3^- М NiI

| па- ра- метр \ A | F^- | SO_4^{2-} | Cl^- | Br^- | I^- |
|--|-------|-------------|--------|--------|-------|
| $\partial \eta / \partial \lg i_k$, В | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 |
| $\partial \eta / \partial \lg i_a$, В | 0,12 | 0,10 | 0,09 | 0,085 | 0,075 |
| $-\lg i_0$, А/см ² | 3,98 | 4,08 | 4,34 | 4,59 | 4,90 |

В чистых сульфатных электролитах состава $XM NiSO_4 + YM Na_2SO_4$ ($X+Y=0,5$) кинетические закономерности анодного и катодного процесса описываются уравнениями:

$$i_a = K_a (c_{Ni^{2+}})^{0,3} \exp(0,5 F \eta / RT),$$

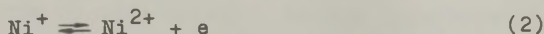
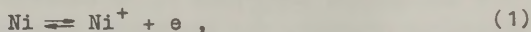
$$i_k = K_k (c_{Ni^{2+}})^{0,7} \exp(-0,5 F \eta / RT),$$

а зависимость плотности тока обмена системы Ni/Ni^{2+} от концентрации ионов Ni^{2+} имеет вид:

$$i_0 = K_0 (c_{Ni^{2+}})^{0,7}.$$

*) При этом анодные кривые отклоняются от прямолинейной формы и теряют обратимость (появляется гистерезис между кривыми прямого и обратного хода). О пассивации электрода свидетельствует и то, что бестоковой потенциал, установившийся после отключения поляризации при $\eta > 50$ мВ, принимает более положительные значения, чем E_p .

На основе анализа кинетических закономерностей предложен механизм реакции разряда-ионизации на свежееобразованной поверхности никеля, включающий последовательные электрохимические стадии переноса заряда:



и стадию диспропорционирования промежуточных моновалентных ионов никеля

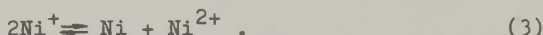


Схема (I-3) в первом приближении согласуется с опытными кинетическими закономерностями, если предположить, что коэффициенты переноса катодной и анодной реакций $\alpha + \beta = 0,5$, наиболее быстрой стадией процесса является стадия отщепления второго электрона, а суммарная скорость лимитируется скоростью первой стадии:

$$i_{01} \ll i_{02} > i_{03}.$$

Л и т е р а т у р а

1. Agladze T., Janibakhchieva L. //Ext. Abstracts of 37 ISE Meeting. Vilnius: VINITI Publ. 1986. V.I. P.144.
2. Колотыркин Я.М., Джанибахчиева Л.Э., Агладзе Т.Р. //Электрохимия, 1988. Т. 23 (в печати).

УСТРОЙСТВО И МЕТОД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГРАНИЦЫ МЕТАЛЛ/РАСТВОР ПРИ ПЕРЕХОДЕ В ПАССИВНОЕ СОСТОЯНИЕ

В.К.Алтухов, В.Г.Шаталов

Воронежский политехнический институт

В процессе анодного окисления металлов и сплавов на их поверхности довольно часто образуются фазовые или адсорбционные пленки. Эти пленки, накапливаясь на поверхности электрода, могут перевести его в пассивное состояние. Этот переход сопровождается или резким падением тока при снятии потенциостатических поляризационных кривых, или потенциала при снятии гальваностатических. Но и в том и другом случае обнаружить начало зарождения пассивной пленки, т.е. ранней стадии пассивации, не удастся. Для решения этой задачи можно использовать маятниковое устройство, которое дает возможность определить изменение физико-механических свойств поверхности металлов и сплавов в процессе анодного окисления, измеряя логарифмический декремент затухания колебательной системы. Частота колебаний и степень их затухания зависят от вязкоупругих свойств торсиона, вязкости раствора и качества поверхности исследуемого электрода. Так как вязкость раствора электролита невелика (10^{-3} Па.с) и в процессе снятия поляризационной кривой практически не меняется, то с этой стороны не будет влияния на ход колебательного процесса. Вязкоупругие свойства торсиона при проведении эксперимента тоже не изменяются, следовательно, на степень затухания колебательного процесса будет влиять только изменение качества поверхности исследуемого электрода, соприкасающегося со сферической опорой маятника.

Таким образом, если при каком-то потенциале ток, проходящий через электрод, начнет расходиться на образование пассивной пленки фазового или адсорбционного типа, то это сразу же скажется на колебательном процессе, изменяя его декремент затухания. В области активного растворения электрода характер колебательного процесса от приложенного потенциала не меняется. Это и позволяет установить начальный момент перехода электрода в пассивное состояние.

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА ПРИ АДсорбЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВИСМУТ/РАСТВОР

А.Р.Алумаа, У.Э.Паст, Н.А.Некрасова, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

Перенос заряда в адсорбционных процессах может быть описан формальным коэффициентом переноса заряда γ_N при потенциале $E=0$ (отн. т.н.э.), который тесно связан с такими характеристиками молекулы адсорбата и растворителя, как дипольный момент μ , угол ориентации молекулы α и диполя β относительно нормали к поверхности, длина диполя l и истинный коэффициент λ частичного переноса заряда при химическом взаимодействии адсорбата с поверхностью электрода. В общем случае γ_N состоит из трех составляющих, согласно следующему соотношению /1/

$$\gamma_N = k_a - nk_p - \lambda(1-g), \quad (I)$$

где k_a и k_p — дипольные составляющие молекулы адсорбата и растворителя, соответственно ($k_i = \mu_i \cos \beta / e l_i$); n — число вытесненных с поверхности электрода молекул растворителя; λ — истинный коэффициент частичного переноса заряда от молекулы адсорбата на электрод; $g = (E_a - E_p) / (E - E_p)$ — геометрический фактор взаимодействующего с поверхностью адсорбционного центра молекулы адсорбата; E , E_a и E_p — потенциал электрода, адсорбционного центра и объема раствора, соответственно.

Существенное значение при интерпретации γ_N имеет дипольная составляющая молекулы растворителя k_p . Более надежным по сравнению с приведенным в литературе методом /1/ следует считать определение k_p по адсорбционному скачку потенциала ΔE_0 растворителя при $q=0$. Значение γ_N при предельном заполнении может быть рассчитано по уравнению

$$\gamma_N = - \frac{1}{F} \left(\frac{q_M}{\Gamma_M} \right)_{E=0} = \frac{1}{F} \frac{\int_0^{E_N} C' dE}{\Gamma_M}, \quad (2)$$

где q_M и Γ_M — заряд электрода и адсорбция при $E=0$ и предельном заполнении $\Theta=1$; $C' = f(E)$ — дифференциальная емкость при $\Theta=1$ и E_N — предельный адсорбционный скачок потенциала при $q=0$. Это уравнение может быть использовано также для расчета дипольной составляющей k_p , связанной с хемосорбцией молекул растворителя. При расчете значения $k_p = -0,0124$ на границе раздела Bi (оплавленная поверхность)/вода было использовано зна-

чение адсорбционного скачка потенциала молекул воды $\Delta E_0 = -0,06$ В при $q=0$ и $C_T=33$ мкФ/см², исправленного на вклад емкости металлической фазы /2/.

В настоящей работе представлены результаты расчета γ_N из q, Γ -зависимости при $E=0$ в случае адсорбции нафталина и некоторых полярных ароматических соединений на висмуте. В отличие от алифатических молекул для рассматриваемых соединений существенным при определении значения γ_N является также составляющая $(1-g)$, учитывающая частичный перенос заряда от молекул адсорбата на электрод в результате π -электронного взаимодействия. Областью устойчивой плоской ориентации молекул адсорбата, позволяющей разделить дипольную и π -электронную составляющие величины γ_N , является начальная часть q, Γ -кривой. Результаты анализа формального коэффициента переноса заряда γ_N'' при $E=0$ приведены в таблице.

Таблица

Формальный коэффициент переноса заряда
при адсорбции ароматических соединений
на оплавленной поверхности висмута при $E=0$

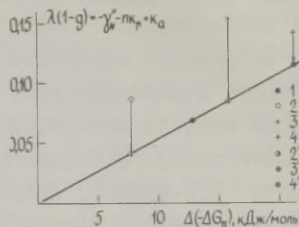
| Соединение | γ_N'' | $S, \text{ нм}^2$ | nk_p^{Bi} | $-\Delta G_{\pi}, \text{ кДж/моль}$ | k_a | λ | $-\Delta G_{\pi}'$ |
|------------------|--------------|-------------------|-------------|-------------------------------------|--------|-----------|--------------------|
| Нафталин | -0,0083 | 0,49 | -0,06I | 12,8 | 0 | 0,13 | 98,7 |
| Фенол | -0,027 | 0,48 | -0,060 | 7,8 | -0,46 | 0,075 | 103,3 |
| Гидрохинон | -0,087 | 0,55 | -0,068 | 15,8 | -0,070 | 0,157 | 100,4 |
| α -нафтол | -0,06I | 0,66 | -0,082 | 21,2 | -0,028 | 0,211 | 100,4 |

В результате ориентации полярной O—H-связи в адсорбированных молекулах фенолов атомом водорода в сторону раствора возникает значительный адсорбционный скачок потенциала. Об этом свидетельствуют данные по адсорбции гидрохинона в плоской ориентации молекул на свободной поверхности раствора /3/, а также сравнение рассчитанных в настоящей работе значений $\lambda(1-g) = -\gamma_N'' - nk_p + k_a$ для нафталина и фенолов. Как следует из рисунка, если предполагать $k_a=0$ (точки 1, 2, 3 и 4), как это сделано в работе /4/, то значения $\lambda(1-g)$, характеризующие степень реального перехода заряда от молекул фенолов на электрод, не коррелируют со значениями энергии π -электронного взаимодействия $-\Delta G_{\pi}$ молекул адсорбата с поверхностью электрода. Значения $-\Delta G_{\pi}'$ были рассчитаны по формуле

$$-\Delta G_{\pi}' = \Delta(-\Delta G_A) + 0,74 \text{ н}, \quad (3)$$

где первое составляющее $\Delta(-\Delta G_A)$ означает выигрыш свободной энергии адсорбции при переходе от свободной поверхности раздела к границе раздела висмут/раствор, а второе характеризует разницу в энергиях смачивания единицы поверхности V_i молекулами воды и углеводородными цепями, соответственно, и выводилось по данным адсорбции алифатических соединений на V_i и свободной поверхности раствора /5/. Экспериментальные

Рис. Зависимость составляющей $\lambda(1-g)$ формального коэффициента переноса заряда γ_N'' от энергии π -электронного взаимодействия $-\Delta G_\pi$: I - нафталин; 2, 2' - фенол; 3, 3' - гидрохинон; 4, 4' - α -нафтол. I, 2, 3, 4 - при $k_a=0$; 2', 3', 4' при k_a , указанном на рисунке вертикальной линией.



значения k_a для фенолов, как показано на рисунке, определены при предположении, что значения $\lambda(1-g)$ линейно изменяются со значениями $-\Delta G_\pi$. Основой этой линейной зависимости является экспериментальная точка нафталина, для которого $k_a=0$, и предположение, что при $-\Delta G_\pi=0$ величина $\lambda(1-g)=0$. Полученные таким образом значения k_a , λ , а также энергетический эффект $-\Delta G_\pi'$ для одноэлектронного перехода заряда от молекулы адсорбата на электрод приведены в таблице. Полученные значения соответствуют энергии слабой донорно-акцепторной химической связи.

Приведенная выше схема анализа адсорбционных данных применена также для характеристики переноса заряда в случае адсорбции ароматических соединений из неводных растворителей.

Л и т е р а т у р а

1. Koppitz F.D., Schultze J.W., Rolfe D. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 170. P. 5.
2. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Сальве М.А. // Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 232.
3. Дяткина С.Л., Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. 1969. Т. 5. С. 438.
4. Rolfe D., Schultze J.W. // Electrochim. Acta. 1986. V. 31. P. 991.
5. Эрлих Ю., Эрлих Т., Пальм У. // Уч. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1978. Вып. 44I. С. 76.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ АДАТОМАМИ ОЛОВА И ТАЛЛИЯ
ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ
КИСЛОТЫ НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ

В.Н.Андреев, А.Н.Жучков, М.А.Спицын

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Проблема поиска новых дешевых электродных материалов для осуществления электрокаталитических реакций с участием простых органических веществ продолжает оставаться актуальной /1/. Широкое использование для этих целей электрохимически активных благородных металлов ставит перед исследователями задачу дополнительного повышения их активности, например, путем модификации их поверхности субмонослоями поверхностных металлов /2,3/. Заслуживают внимания платиновые электроды, модифицированные адатомами олова или таллия. Промотирующее воздействие указанных адатомов на процесс электроокисления муравьиной кислоты отмечалось многими авторами, ссылки на оригинальные работы можно найти в обзорах /2-4/. Причина влияния адатомов олова связывается большинством исследователей с адсорбцией кислорода на олове при менее анодных потенциалах, чем на платине, а в случае адатомов таллия - с предотвращением отравления поверхности электрода прочносвязанными органическими интермедиатами. Однако, не исключалась и возможность действия адатомов на адсорбцию водорода и органических веществ. Вопрос о влиянии адатомов олова и таллия на состав и свойства продуктов адсорбции муравьиной кислоты на платине и на процесс стационарного электроокисления адсорбата в литературе не рассматривался.

Впервые для исследования вышеуказанных проблем была применена комплексная методика, объединившая в себе радиоизотопный метод "опускания электрода" и потенциодинамический метод /5/. В качестве рабочих были использованы платинированные платиновые электроды с разной степенью заполнения поверхности адатомами. Для модификации использовались стабильные растворы сернокислых солей олова (IV) и таллия (I). Получение разных степеней модификации достигали изменением времени адсорбции адатомов. Полученные таким образом электроды после отмывки сразу же использовали в работе. В качестве адсорбата брали муравьиную кислоту ($5 \cdot 10^{-3}$ М), меченную изотопом C^{14} . Фоном служила 0,5 М H_2SO_4 .

Нами было изучено влияние степени модификации поверхности платинированного платинового электрода адатомами олова и таллия на кинетику адсорбции муравьиной кислоты, на стационарную величину адсорбции, на зависимость адсорбции органического вещества от потенциала, на стехиометрический состав адсорбированных частиц, на процессы стационарного электроокисления муравьиной кислоты. Показано, что времена достижения стационарных величин адсорбции муравьиной кислоты при разных степенях заполнения поверхности адатомами остаются практически постоянными, при этом значения стационарных величин адсорбции уменьшаются при увеличении количества адатомов на поверхности. Приготовление электродов, поверхность которых более, чем на 60 % заполнена адатомами, позволяет полностью подавить адсорбцию органического вещества. Установлено, что модификация поверхности электрода адатомами не приводит к изменению характера зависимости адсорбции муравьиной кислоты от потенциала.

Изучены состав и свойства продукта прочной адсорбции муравьиной кислоты при нахождении на поверхности субмонослоя олова или таллия, в частности, найдены число электронов, необходимых для окисления одной хемосорбированной частицы (при условии, что конечным продуктом окисления муравьиной кислоты является CO_2), и число адсорбционных мест, занимаемых одной хемосорбированной частицей. Указанные величины в водородной области оказались равны $\sim 3,0$, что, как и в случае платинированной платины, соответствует частице состава COH .

Для выявления характера действия адатомов на процесс стационарного электроокисления муравьиной кислоты были измерены стационарные поляризационные кривые с одновременным фиксированием степени заполнения поверхности продуктами адсорбции органики. Сравнение поляризационных кривых, полученных для модифицированных электродов, с кривыми, соответствующими платинированной платине, показало, что в области потенциалов 0,2–0,45 В (потенциалы измерены относительно нормального водородного электрода в том же растворе) существует заметный промотирующий эффект и адатомов олова, и адатомов таллия. Причину промотирующего действия адатомов олова можно удовлетворительно объяснить, исходя из концепции "бифункционального катализа". Отсутствие более ранней адсорбции кислотосодержащих частиц на таллии по сравнению с платиной делает невозможным использование выше названной концепции при-

менительно к субмонослою таллия. Поэтому объяснить промотирующее действие адатомов таллия можно, лишь исходя из существования параллельных путей для процесса электроокисления муравьиной кислоты, а именно, либо через сильносвязанные, либо через слабосвязанные продукты адсорбции органического вещества. Как было показано радиоизотопными измерениями, образование на поверхности платинированного платинового электрода субмонослоя таллия приводит к уменьшению числа сильносвязанных продуктов без существенного увеличения слабосвязанных продуктов адсорбции муравьиной кислоты. Таким образом, мы связываем каталитический эффект адатомов таллия не с изменением числа слабосвязанных частиц адсорбата, а с изменением их природы, например, уменьшением времени их жизни на электроде. А это в свою очередь могло быть следствием изменения электронной структуры поверхности электрода при образовании на ней субмонослоя таллия.

Л и т е р а т у р а

1. Багоцкий В.С. В сб.: Проблемы электрокатализа. М.: Наука, 1980. С.5.
2. Adzic R.R.//In: Adv. in Electrochem. and Electrochem. Eng. 1984. V. 13. P. 161.
3. Васильев Ю.Б., Скундин А.М. В сб.: Проблемы электрокатализа. М.: Наука, 1980. С. 128.
4. Kokkinidis G.//J.Electroanal.Chem. 1986. V. 201. P. 217.
5. Хазова О.А., Андреев В.Н., Васильев Ю.Б., Казаринов В.В.// Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1155.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МГНОВЕННОГО КОНТАКТА К ИССЛЕДОВАНИЮ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ/НЕВОДНЫЙ РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

Л.И.Антропов, М.А.Герасименко, С.Л.Олейников,

И.Ф.Хирх-Ялан, Л.А.Яцюк

Киевский политехнический институт

Метод мгновенного контакта (ММК) относится к группе методов, предназначенных для определения потенциалов нулевого заряда (ПНЗ) $E_{q=0}$ на свежееобразованной поверхности электрода. Можно предположить, что в момент контакта металла и раствора возникает скачок потенциала, обусловленный ориентационными и адсорбционными процессами в двойном электрическом слое (ДЭС). Величина этого скачка является мерой ПНЗ металла. Последующее протекание катодной i_k либо анодной i_a реакции в течение времени Δt приводит к появлению заряда Δq на поверхности электрода и к смещению его потенциала от ПНЗ на величину ΔE . Следовательно,

$$\Delta E = \Delta q / k = (i_a - i_k) \Delta t / k,$$

где k — интегральная емкость ДЭС. В ММК время измерения ПНЗ не превышает обычно 0,2 мс, поэтому при заданной ошибке измерения $\pm 0,005$ В и k , равной 20 мкФ/см^2 , допустимый ток фарадеевских реакций составляет $2 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$. Известно, что скорость большинства электрохимических процессов заметно меньше. Так, скорость саморастворения чистого цинка составляет примерно $1 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ /1/, а скорость разложения амальгамы лития в водных растворах — $3 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ /2/. Очевидно, что процессы, протекающие со скоростями, не превышающими допустимую величину, не могут существенно повлиять на точность измерения потенциалов нулевого заряда этим методом.

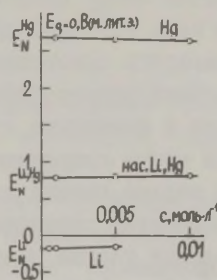
Ранее ММК был использован для определения ПНЗ жидких металлов в водных растворах электролитов /3/. Представляло интерес провести измерения как на жидких, так и на твердых металлах в неводных электролитах. В качестве объектов исследования были выбраны ртуть, насыщенная амальгама лития и литий в растворах NH_4CNS в γ -бутиролактоне.

В случае жидких металлов принцип измерения состоял в выдавливании с помощью импульса давления газа струи металла из специального капилляра и измерении скачка потенциала, возникающего при соприкосновении ее с неподвижной поверхностью

раствора. В случае лития измерения проводили на свежесрезанной электродной поверхности в момент контакта со струей электролита. В обоих случаях системы тщательно готовили без доступа лабораторного воздуха. Измерения проводили относительно молярного литиевого электрода сравнения в γ -бутиролактоне в сухой атмосфере аргона при комнатной температуре.

Значения ПНЗ, найденные в разбавленных растворах, были построены в зависимости от концентрации электролита (c) и с целью определения нулевых точек металлов экстраполированы на бесконечное разбавление. Полученные результаты приведены на рисунке.

Рис. Концентрационные зависимости ПНЗ ртути, насыщенной амальгамы лития и лития в растворах NH_4CNS в γ -бутиролактоне.



Согласно рисунку, при переходе от ртути к насыщ. амальгаме лития и литию значения нулевых точек заметно смещаются в отрицательную сторону. Величина сдвига по отношению к ртути составляет соответственно 1,910 и 2,885 В.

Сопоставление стандартных потенциалов и ПНЗ для исследуемой амальгамы и лития на основе приведенной шкалы потенциалов [4] позволяет предположить, что в равновесных условиях поверхность этих металлических фаз имеет положительный заряд, а находящаяся в растворе обкладка ДЭС образована анионами. Анионы действуют ускоряюще на разряд и ионизацию катионов лития, что приводит к значительному току обмена.

Л и т е р а т у р а

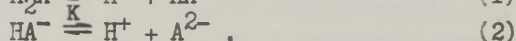
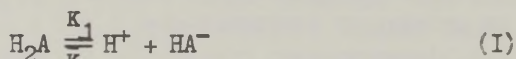
1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1984.
2. Коршунов В.Н., Фрумкин А.Н., Иванова Т.В.// Электрохимия. 1968. Т.4. С.1120.
3. Герасименко М.А., Герасименко Ю.С., Третьякова Н.А., Яцук Л.А., Антропов Л.И.// Электрохимия. 1982. Т.18. С. 1179.
4. Антропов Л.И.// Тр. 5-го Всесо. Совец. по коррозии и защите металлов. М.: АН СССР. 1956. С. 79.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ДИФФУЗНОГО ДВОЙНОГО СЛОЯ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ЭФФЕКТОМ ИОННОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ

Э.А.Арзуманянц, Ю.Я.Гуревич, Ю.И.Харкац
Северо-Осетинский государственный университет
им. К.Л.Хетагурова

Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

В основе теоретического описания строения диффузной части ионной обкладки двойного электрического слоя в растворах электролитов лежат представления, впервые сформулированные еще в начале века /1/. Эффекты, связанные с конечностью размеров ионов, становятся существенными лишь при относительно высоких концентрациях электролита. В то же время эффекты ионной поляризуемости и изменение степени диссоциации частиц в поле двойного слоя могут существенным образом влиять на его строение даже при весьма низких концентрациях электролита. При этом остаются полностью применимы ставшие классическими модельные представления теории самосогласованного поля. Эти эффекты наиболее отчетливо должны проявляться в растворах слабых электролитов, а также в растворах, содержащих сильно поляризующиеся ионы. Пусть имеется раствор, содержащий исходное соединение (для определенности H_2A), способное к поэтапной диссоциации по схеме:



где K_1 и K — константы равновесия реакций (1) и (2). Полагая, что $K_1 \rightarrow \infty$, для равновесных объемных концентраций реагентов H^+ , HA^- и A^{2-} (обозначая их, соответственно через c_1^0 , c_2^0 , c_3^0) получаем:

$$\begin{aligned} c_1^0 &= c_0 [1/2 - t + \sqrt{(3/2 + t)^2 - 2}] \\ c_2^0 &= c_0 [3/2 + t - \sqrt{(3/2 + t)^2 - 2}] \\ c_3^0 &= c_0 [-1/2 - t + \sqrt{(3/2 + t)^2 - 2}], \end{aligned}$$

где c_0 — исходная концентрация соединения H_2A , $t \equiv K/2c_0$ — параметр. Легко видеть, что в пределе $t \rightarrow 0$ имеем c_3^0 , т.е. раствор представляет собой бинарный электролит $c_1^0 - c_2^0$ ($H^+ - HA^-$), а в пределе $t \rightarrow \infty$ имеет $c_2^0 = 0$ и бинарный электролит $2c_1^0 - c_3^0$ ($2H^+ - A^{2-}$); варьируя параметр t , можно моделировать состав электролита, содержащего ионы трех сортов H^+ , HA^- и A^{2-} . Будем да-

лее полагать, что составные ионы HA^- обладают поляризуемостью \propto (связанной с наведенным и собственным дипольным моментами) $/2/$, в то время как поляризуемость ионов H^+ и A^{2-} пренебрежимо мала. В этом случае самосогласованное уравнение Пуассона для электрического потенциала ψ записывается в виде

$$d^2\psi/dx^2 = (-4\pi e/\epsilon) \{ C_1^0 \exp(-e\psi/kT) - 2C_3^0 \exp(2e\psi/kT) - C_2^0 \exp[(e\psi + \alpha \xi^2/2)/kT] \}.$$

Здесь ϵ — диэлектрическая проницаемость раствора. Обозначая через $L_D \equiv (\epsilon kT/8\pi e^2 C_0)^{1/2}$ характеристическую длину и переходя к безразмерным переменным, имеем

$$d^2\psi/dz^2 = -1/2(C_1 e^{-\psi} - 2C_3 e^{2\psi} - C_2 e^{\psi + aE^2}). \quad (3)$$

Здесь $z = x/L_D$, $\psi = e\psi/kT$, $E = -d\psi/dz$, $C_{1,2,3} = C_{1,2,3}^0/C_0$ и параметр $a \equiv \alpha kT/2e^2 L_D^2$. Граничными условиями служат соотношения $\psi(0) = \psi_0$; $\psi(\infty) = 0$, где ψ_0 — значение потенциала (в единицах kT/e) на границе диффузного двойного слоя.

В пределе $a=0$ нелинейное уравнение (3) может быть проинтегрировано $/I/$; замечательно, что первый интеграл удается получить и в общем случае $a \neq 0$. Переходя к переменным $v = \exp \psi$ и $y = \exp(-aE^2)$, получаем линейное уравнение:

$$dy/dv + a(2C_3 v - C_1/v^2)y = -aC_2 \quad (4)$$

с граничным условием $y=1$ при $v=1$. Интегрируя линейное уравнение (4) и переходя к исходным переменным имеем

$$E = \pm \left\{ C_3 e^{2\psi} + C_1 e^{-\psi} - (1/a) \ln(e^{a(C_1 + C_3)} - C_2 a \int_1^{\exp \psi} \exp(C_3 S^2 + C_1/S) dS) \right\}^{1/2}. \quad (5)$$

Знак перед скобками должен совпадать со знаком ψ . Исходя из (5) и имея в виду, что плотность заряда электрода равна $Q = \epsilon kT E / 4\pi e L_D$, можно вычислить дифференциальную емкость диффузного двойного слоя $C = dQ/d\psi_0$ при произвольной степени диссоциации.

Ограничимся здесь рассмотрением предельного случая $t \rightarrow 0$, отвечающего наличию в растворе частиц двух сортов H^+ и HA^- , одна из которых (HA^-) обладает дипольным моментом. При этом получим

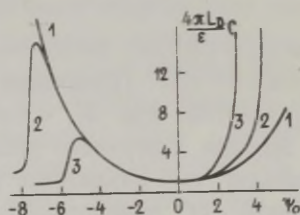
$$E = (e^{-\psi} - 1/a) \ln e^a - \int_1^{\exp \psi} \exp(a/S) dS \quad (6)$$

$$C = \frac{\epsilon}{4\pi L_D} \frac{1}{2E(\psi_0)} \frac{\exp[\psi_0 + a \exp(-\psi_0)]}{e^a - a \int_1^{\exp \psi_0} \exp(a/S) dS} - e^{-\psi_0} \quad (7)$$

Зависимость емкости от потенциала ($4\pi L_D C / \epsilon - \psi_0$), определяемая (7), представлена на рисунке. Учет эффекта поляризуемости проявляется в следующем: кривые C, ψ_0 оказываются асимметричны, причем более быстрый рост имеет место при потенциалах, соответствующих обогащению приэлектродной области поляризуемыми ионами. При потенциалах, отвечающих обеднению, имеет место уменьшение емкости. При этом, начиная с некоторых характерных, зависящих от a значений ψ_0 , указанное уменьшение приобретает характер резкого спада. Физически этот спад связан с увеличением приэлектродной концентрации поляризующихся ионов, но теперь за счет дипольного (а не зарядового) взаимодействия в поле двойного слоя.

Рис. Зависимость емкости от потенциала см. уравнение (7).

1 - $a=0$; 2 - $a=0,01$;
3 - $a=0,05$.



В случае, когда двойной слой образован двумя сортами ионов с равными поляризуемостями, для электрического поля и емкости получаем

$$E = \sqrt{(-1/a) \ln [1 - 4a \sinh^2(\psi/2)]}, \quad (8)$$

$$C = (\epsilon / 4\pi L_D) \sinh \psi_0 / E(\psi_0) (1 - 4a \sinh^2 \psi_0 / 2). \quad (9)$$

При $a=0$ из (6)–(9) получаем известные выражения для электрического поля и емкости диффузного слоя в растворе бинарного электролита. Сопоставление развитой теории с экспериментальными данными свидетельствует о ее применимости для описания структуры двойных электрических слоев.

Л и т е р а т у р а

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. 1983. 400 С.
2. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М.: Высшая школа. 1987. 367 С.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА НИЗКОИНДЕКСНЫХ ГРАНЯХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ

Я.И.Арольд, Ю.К.Тамм

Тартуский государственный университет

В настоящей работе проведено систематическое исследование влияния различных факторов на перенапряжение водорода η и емкость двойного слоя $C_{дв}$ на монокристаллических никелевых электродах. Исследуемые электроды были вырезаны из монокристалла высокой чистоты ($Ni \geq 99,999\%$), который был изготовлен методом бестигельной зонной плавки в вакууме. Углы разориентации рабочей поверхности электродов, определенные рентгено-дифрактометрически, были в пределах $0,5-1,5^\circ$. Перед каждым опытом рабочую поверхность электродов полировали химически [1] при вращении электрода со скоростью свыше 1000 об/мин.

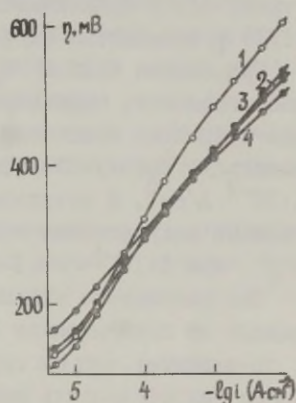


Рис. Поляризационные кривые никели в 0,25 М растворе H_2SO_4 : 1 - грань (III), 2 - (100), 3 - (110), 4 - поликристалл.

Из рисунка видно, что поляризационные кривые, измеренные в 0,25 М растворе H_2SO_4 на гранях (100), (110), (111) и на поликристаллическом электроде электронно-лучевой плавки, имеют близкую форму.

В таблице представлены постоянные уравнения Тафеля а и b, а также соответствующие стандартные отклонения, которые рассчитаны методом наименьших квадратов из 10 независимых опытов по участкам поляризационных кривых в интервале плотностей катодного тока $1 \cdot 10^{-3} \leq i \leq 1 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$.

Видно, что параметр a имеет наиболее низкое значение в случае поликристалла и самое высокое на грани (III). Различия в значениях a для граней (I00) и (II0) незначительны. Установлено, что поляризационные кривые, измеренные в растворах H_2SO_4 и $HClO_4$, хорошо совпадают.

Таблица

Параметры уравнения Тафеля для 0,25 М H_2SO_4

| Электрод | a , мВ | s_a , мВ | b , мВ | s_b , мВ |
|--------------|----------|------------|----------|------------|
| Грань (I00) | 760 | 2 | II3 | 0,5 |
| Грань (II0) | 736 | 3,5 | I02 | 1,2 |
| Грань (III) | 835 | 4 | II7 | 2,0 |
| Поликристалл | 687 | 4 | 92 | 1,4 |

При десятикратном разбавлении 0,25 М раствора H_2SO_4 η на грани (I00) практически не изменяется, а на гранях (II0) и (III) η повышается на 15–20 мВ.

При замене 0,25 М H_2SO_4 на раствор K_2SO_4 , подкисленной серной кислотой, перенапряжение водорода при $i < 1 \cdot 10^{-3}$ А/см² имело тенденцию понижаться (порядка 5 мВ) и при $i > 1 \cdot 10^{-3}$ А/см² повышаться. Последний эффект достигал 15–30 мВ при $i = 1 \cdot 10^{-2}$ А/см². В результате $\eta, \lg i$ -кривые в растворах K_2SO_4 несколько выпрямляются и пересекают $\eta, \lg i$ -кривые в 0,25 М H_2SO_4 при $1 \cdot 10^{-4} < i < 1 \cdot 10^{-3}$ А/см².

Эти результаты указывают на слабую зависимость ψ_1 -потенциала от концентрации электролита. Причиной этого является, по-видимому, как и в случае поликристаллических электродов, большая гидрофильность поверхности никеля, что существенно уменьшает влияние состава раствора на распределение потенциала в двойном электрическом слое.

Воспроизводимость результатов в щелочной среде (0,1; 0,5 М КОН) была хуже и поэтому можно лишь утверждать, что зависимость η от структуры поверхности электрода проявляет ту же тенденцию, что и в кислотах, однако различия в значениях параметров a и b не превышают 95 %-ного доверительного предела. Абсолютные величины η в щелочных растворах несколько меньше, чем в растворах кислот.

Определенная по кривым спада η после отключения внеш-

ней поляризации емкость $C_{дв}$ в области более высоких η в 0,25 М растворе кислоты имеет значения от 18 мкФ/см² для грани (III) до 33 мкФ/см² для грани (IIО), причем с разбавлением кислоты $C_{дв}$ имеет в случае граней (IIО) и (IOO) тенденцию понижаться.

В щелочных растворах $C_{дв}$ для граней (IOO) и (IIО) 30–35 мкФ/см², а для грани (III) 28–30 мкФ/см², т.е. в щелочной среде значения $C_{дв}$ для отдельных граней более близкие по сравнению с кислотными растворами.

Низкие значения C означают, что в исследуемой области η существенного изменения степени заполнения поверхности электрохимически активным водородом Θ_H не наблюдается, т.е. процесс катодного выделения водорода протекает при постоянном Θ_H или же изменение Θ_H не превышает 0,01 части монослоя.

Анализ результатов поляризационных измерений, в том числе значительный рост η после погружения электрода в раствор, позволяет заключить, что немаловажную роль в определении влияния кристаллографии никеля играет абсорбируемый поверхностными слоями металла атомарный водород. Наиболее высокое η на грани (III), по всей вероятности, обусловлено наряду с некоторыми другими факторами в значительной мере и большим влиянием абсорбированного атомарного водорода. На это указывает и более длительный по сравнению с остальными гранями рост η после погружения электрода (III).

Результаты настоящей работы показывают, что внедрение атомарного водорода в кристаллическую решетку металла может усилить различия в электрохимических свойствах отдельных граней никели.

Л и т е р а т у р а

1. Тамм Л.В., Тамм Ю.К., Паст В.Э. //Уч. зап. Тарт. гос. ун-та. 1974. Вып. 332. С. 3.

СОРЕБИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.П.Артемьянов, В.В.Хабалов, Л.П.Лазарева,
Н.П.Моргун, В.Ю.Глушенко

Дальневосточный государственный университет,
Научно-исследовательский физико-технический институт

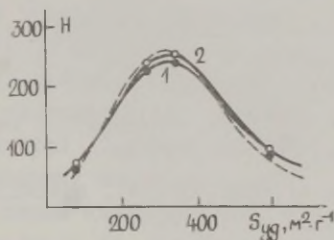
Углеродные материалы с развитой поверхностью широко используются при адсорбционной очистке технологических растворов от органических соединений. В последние годы опубликовано несколько работ, в которых была продемонстрирована принципиальная возможность управления сорбционными процессами в водно-солевых растворах органических веществ посредством электрохимической поляризации углеродных адсорбентов /1-3/. В этой связи необходимо выявить основные факторы, определяющие эффективность использования углеродных адсорбентов в электросорбционных процессах. Это прежде всего - структурные и электрохимические свойства углеродных адсорбентов и особенности электросорбции органических веществ различных классов.

Электросорбцию органических веществ изучали на примере алифатических спиртов в статических условиях на модельном широкопористом углеродном адсорбенте в условиях равноступенной поверхности. Адсорбция органических веществ максимальна в области стационарного потенциала и уменьшается с увеличением как катодного, так и анодного потенциала. По начальным участкам экспериментальных изотерм адсорбции, полученных при разных потенциалах, были определены термодинамические константы адсорбционного равновесия K_D и изменение свободной энергии $\Delta G_{\text{орг}}^E$ /4/. Изменение стандартной свободной энергии адсорбции органического вещества с потенциалом можно определить, учитывая, что электросорбция есть процесс замещения молекул органического вещества полярными компонентами раствора на заряженной поверхности. Поэтому можно записать: $\Delta G_{\text{орг}}^E = \Delta G_{\text{орг}}^0 - \Delta G^* (I)$, где $\Delta G_{\text{орг}}^0$ - свободная энергия адсорбции органического вещества на незаряженной поверхности, ΔG^* - свободная энергия сорбции полярных компонентов раствора, определяемая интегрированием кривой заряжения углеродного сорбента. Рассчитанные из приведенного соотношения и экспериментальные значения свободной энергии находятся в

удовлетворительном согласии. Предложенное выражение позволяет рассчитать теоретическую изотерму электросорбции.

Углеродные адсорбенты, используемые для практических целей, обладают, как правило, широким набором радиусов пор. В порах малого радиуса возникают значительные омические и диффузионные торможения электродного процесса, которые приводят к неравновесному распределению поляризации по толщине пористого электрода /5/. Нами был проведен на ЭВМ расчет распределения потенциала по глубине зерна пористого электрода для исследуемых углеродных однороднопористых образцов. Расчет показал, что широкопористые сорбенты поляризуются достаточно равномерно для выбранных размеров зерен, в то время как зерно микропористых сорбентов поляризовано лишь в тонком наружном слое (около 15 % от общей толщины) и для них зависимость адсорбции от потенциала выражена слабо. Экспериментальные изотермы сорбции на исследуемых образцах подтверждают расчет.

Рис. Зависимость эффективности работы углеродных материалов от пористой структуры: 1 - н-гексанол; 2 - н-бутанол. Пунктир - оценка по выражению (1) для н-бутанола. Потенциал поляризации $-0,9$ В (х.с.э.).



Эффективность управления адсорбционно-десорбционными процессами на пористых углеродных материалах определяется, с одной стороны, адсорбционной емкостью, связанной с величиной удельной поверхности сорбента, с другой стороны, степенью электрохимической регенерации. Последняя зависит от глубины поляризации зерна электрода, которая, как показано выше, падает для микропористых сорбентов. Количественно эффективность работы пористого электрода в процессах электросорбции можно выразить так:

$$H = S_{уд} (I - \theta_E / \theta_0), \quad (2)$$

где $(I - \theta_E / \theta_0)$ - степень десорбции на поляризованном сорбенте. Зависимость эффективности работы исследуемых материалов от их структуры представлена на рисунке. Размер зерна был выбран близким к используемым в реальных адсорберах с непод-

вижным слоем сорбентов. Зависимость обнаруживает максимум в области, соответствующей широкопористым углеродным материалам с поверхностью $200-400 \text{ м}^2/\text{г}$ и радиусом пор $50-100 \text{ \AA}$, следовательно подобная пористая структура обеспечивает наибольшую эффективность в процессах электросорбции и может считаться оптимальной. Расчет эффективности по теоретической изотерме электросорбции, полученной с использованием вышеприведенного уравнения (I) для измерения свободной энергии сорбции на заряженной поверхности, позволяет не прибегать к прямым измерениям и пригоден для предварительной оценки эффективности работы сорбентов по отношению к органическому соединению данного класса. Такой расчет, однако, дает разумные результаты только в области небольших степеней заполнения (см. рис.).

Л и т е р а т у р а

1. А.с. СССР № 874092./Б.И. № 31. 1981.
2. Eisinger R., Alkire C. //J.Electroanalyt. Chem. 1980. V. 112. P. 327.
3. Mc Quire J., Dwigins G., Fedkiw P. //J. Appl.Electrochem. 1985. V. 15. P. 53.
4. Fu Y., Hansen R.S., Bartell F.E. //J. Phys. Colloid Chem. 1948, V. 52. P. 374.
5. Ксенжек О.С. //Х.физ.химии, 1962. Т.36. С.633.

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЖЕЛЕЗНОМ И ВИСМУТОВОМ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ H_3O^+

Б.Н.Афанасьев, Е.Н.Майорова, К.Т.Кузовлева, И.А.Черепкова

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Методом кривых дифференциальной емкости исследована адсорбция 2,4-, 3,4-, 3,5-диметилпиридинов (лутидинов), 2-(ацетоксиметил)пиридина и 8-оксихинолина в 0,5 М растворе H_2SO_4 на железном "армко" электроде. Степень заполнения θ поверхности электрода определялась при постоянном потенциале по уравнению, соответствующему модели двух параллельных конденсаторов. Значение дифференциальной емкости C_I находилось из графика $I/C-I/c_{\text{орг}}$ путем экстраполяции на значение $I/c_{\text{орг}}=0$ ($c_{\text{орг}}$ - концентрация адсорбата). Значения θ , полученные при высоких временах экспозиции электрода, были использованы для построения изотерм адсорбции. Найдено, что опытные $\theta, c_{\text{орг}}$ -кривые в равной степени описываются изотермами Фрумкина и Темкина. Использование для разграничения изотерм Темкина и Фрумкина критерия Подловченко-Дамаскина показало, что адсорбция исследованных соединений лучше описывается изотермой Фрумкина. Изотермы адсорбции были использованы при интерпретации результатов по электрохимической кинетике. Изучение кинетики адсорбции (равновесие устанавливалось за 2-3 часа) показало, что экспериментальные данные описываются как уравнением Зельдовича-Рогинского, так и уравнением для n -местной адсорбции.

Адсорбция ряда поверхностно-активных веществ (ПАВ) на оплавленном висмутовом электроде детально изучена в работах Тартуской школы электрохимиков /1/. Хотя в нашей работе был использован поликристаллический висмутовый электрод, при построении изотерм адсорбции мы использовали адсорбционные параметры, приведенные в /1/.

Если молекулы ПАВ равномерно распределены по поверхности электрода, то зависимость константы скорости k_θ от θ , описывается уравнением /2,3/

$$k_\theta = k_0(1-\theta)^{r_1} \exp(-s_1\theta), \quad (I)$$

которое при $\theta \rightarrow 1$ можно записать в виде

$$\ln(k_0/k_0) = -\gamma_1/r \ln c_{\text{орг}} - \gamma_1/r (\ln B_{\text{орг}} + 2a_{\text{орг}}) - \varepsilon_1, \quad (2)$$

где $B_{\text{орг}}$ и $a_{\text{орг}}$ — адсорбционная и аттракционная постоянные в изотерме Фрумкина. Физический смысл параметров γ_1 и ε_1 подробно рассмотрен в работах [2,3].

Экспериментальные данные, полученные при изучении кинетики электровосстановления катионов H_3O^+ на поликристаллическом висмутовом электроде в присутствии ряда ПАВ, описываются уравнениями (1-2) со значениями параметров γ_1 и ε_1 представленными в таблице.

Таблица

Значения θ и потенциалов E , при которых определены значения k_0 , кинетические параметры γ_1 и ε_1 и коэффициент переноса α для реакции электровосстановления H_3O^+ в присутствии изученных ПАВ

| ПАВ | θ | α | E, B (н.к.э.) | γ_1 | ε_1 |
|------------------------|-----------|-----------|--------------------|--------------|-----------------|
| н-Бутиловый спирт | 0,70-0,98 | 0,56-0,63 | -0,85 -0,90 | 0,26 | -0,7 -0,8 |
| н-Гексилловый спирт | 0,90-0,98 | 0,57-0,62 | -0,92 -0,95 | 0,20 | -0,4 -0,4 |
| Цикло-гексаноол | 0,92-0,99 | 0,55 | -0,85 -0,90 | 0,29 | -0,8 -0,8 |
| н-Валериановая кислота | 0,66-0,94 | 0,57-0,63 | -0,90 -0,94 | 0,28 | -0,2 -0,2 |
| Фенол | 0,97-0,99 | 0,54-0,68 | -0,89 -0,94 | 1,17 1,08 | -4,1 -3,7 |
| α -нафтол | 0,80-0,90 | 0,54-0,60 | -0,94 | 0,76 | -0,6 |

Для реакции электровосстановления H_3O^+ значения $\varepsilon_1 < 0$, что согласуется с результатами расчетов по модели "диэлектрического континуума". В присутствии добавок камфоры коэффициент переноса α не изменяется, т.е. эффект Лошкарева не наблюдается, хотя при адсорбции камфоры происходит образование двумерного конденсированного слоя.

Изучение кинетики электровосстановления катионов H_3O^+ на железном электроде в присутствии выбранных нами ПАВ показало, что экспериментальные данные при $\theta \ll 0,60-0,75$ описываются уравнением /4/

$$(i_{\theta}/i)_{\text{E}} = (1-\theta)^n, \quad (3)$$

где i_{θ} и i — значения плотностей тока при данном потенциале E в присутствии и отсутствии ПАВ. Уравнение (3) соответствует конкурирующей адсорбции ПАВ и анионов фона на отдельных кристаллитах поверхности железного электрода. Если параметр $n=1$, то выполняется уравнение "блокировки" и тогда $\Delta E_{\text{Me-H}}=0$. Здесь $\Delta E_{\text{Me-H}} = E_{\text{Me-H}}^{\theta} - E_{\text{Me-H}}^{\theta=0}$; $E_{\text{Me-H}}^{\theta}$ и $E_{\text{Me-H}}^{\theta=0}$ — средние значения стандартной свободной энергии связи металл-водород при данном значении θ и при $\theta=0$. Если $\Delta E_{\text{Me-H}} > 0$, то $n < 1$; если же $\Delta E_{\text{Me-H}} < 0$, то $n > 1$. Значение параметра n , вычисленное из тангенса угла наклона линейных участков экспериментальных $\lg(i_{\theta}/i), \lg(1-\theta)$ -зависимостей, составили $1,7 \pm 0,3$; $2,0 \pm 0,3$; $1,8 \pm 0,2$ для лутидинов, 2-(ацетоксиметил)пиридина и 8-оксихинолина, соответственно. Полученные значения $n > 1$ позволяют сделать вывод, что при адсорбции всех исследованных ПАВ значение $\Delta E_{\text{Me-H}} < 0$. Следовательно, исследованные органические соединения адсорбируются на участках (кристаллитах) поверхности электрода с высокой энергией адсорбции металл-водород, вытесняя адсорбированные анионы фона SO_4^{2-} . Электровосстановление ионов H_3O^+ происходит на "свободных" участках (кристаллитах), занятых адсорбированными ионами SO_4^{2-} с меньшей энергией связи металл-водород, что и приводит к добавочному торможению электрохимической реакции.

Л и т е р а т у р а

1. Пальм У.В., Дамаскин Б.Б. //Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1977. Т. 12. С. 99.
2. Дамаскин Б.Б., Афанасьев Б.Н. //Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 1099.
3. Афанасьев Б.Н. //Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 1312.
4. Афанасьев Б.Н. //Защита металлов. 1987. Т. 23. С. 1011.

ВЫВОД И АНАЛИЗ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Б.Н.Афанасьев, Ю.П.Скобочкина

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

Изучению кинетики в водно-органических растворах электролитов посвящено достаточно большое количество работ /1-4/. Установлено, что

- зависимость скорости электрохимической реакции от концентрации органического соединения $X_{орг}$ для многих систем проходит через минимум /1/;

- скорость реакции электровосстановления Zn^{2+} при $X_{орг} > 0,3$ практически не зависит от концентрации метилового спирта /2/;

- скорость электровосстановления некоторых катионов возрастает по мере увеличения концентрации диметилформамида /3/.

В настоящее время для описания кинетики в водно-органических растворах электролитов предложены уравнения, содержащие ряд подгоночных параметров, численные значения которых находятся из зависимости скорости процесса от степени покрытия электрода органическим веществом /4/. При добавлении органического компонента к водному раствору электролита происходит изменение структуры поверхностного слоя и коэффициента активности деполаризатора. Поэтому для описания кинетики в водно-органических растворах можно использовать теорию действия ПАВ. Согласно /5-6/

$$k_{\theta} = k_0 (1-\theta)^{r_1} \exp \left[- \frac{\Delta(G_E)^p}{RT} \right] \exp \left[\frac{(\alpha n - z) F \Delta \psi_1^{0 \rightarrow \theta}}{RT} \right] \cdot \exp \left(\frac{z F \Delta_I^{II} \varphi}{RT} \right), \quad (I)$$

где k_{θ} и k_0 - константы скорости процесса при данном значении θ и $\theta = 0$; θ - степень заполнения поверхности электрода молекулами органического соединения; $\Delta \psi_1^{0 \rightarrow \theta}$ - изменение ψ_1 -потенциала, а $\Delta_I^{II} \varphi$ - разность потенциалов на границе водного раствора электролита и водно-органической смеси.

В общем случае необходимо учитывать параллельную электрохимическую реакцию, проходящую на поверхности электрода, покрытого молекулами адсорбата.

В соответствии с работой /7/ запишем, что

$$\Delta(\Delta G_z)^2/RT = z_1 + z^2. \quad (2)$$

Параметры z_1 и z^2 характеризуют влияние на скорость электрохимической реакции изменения структуры поверхностного слоя и свойств раствора электролита при добавлении органического компонента. В водно-органических растворах электролитов вследствие эффекта пересольватации радиус иона деполаризатора может увеличиваться, так как размеры молекулы органического вещества больше молекулы воды. Уменьшение диэлектрической проницаемости способствует образованию ионных пар и комплексов, что приводит к изменению заряда иона деполаризатора. Тогда, для водно-органических растворов можно записать соотношения

$$z_{\text{ион}} = yz, \quad (3)$$

$$R' = l_1 R_{\text{ион}}, \quad (4)$$

$$R^2 = l_2 R_{\text{ион}}, \quad (5)$$

где z и $R_{\text{ион}}$ - заряд и радиус иона деполаризатора в водном растворе электролита, а $z_{\text{ион}}$ - эффективный (средний) заряд иона в смеси вода - органическое вещество, R' и R^2 - эффективные усредненные радиусы ионов деполаризатора в объеме раствора и в поверхностном слое.

Используя модель "диэлектрического континуума" /7/ и формулы (3-5), мы получим уравнения

$$z_1 = \frac{N_A (ze)^2}{8\pi \epsilon^0 R T R_{\text{ион}}} \left[\frac{(y^2 \epsilon_0 / l_2 - \epsilon_1)}{\epsilon_1 \epsilon_0} - \frac{y^2 (d_1 / l_2 - R_{\text{ион}})}{2 \epsilon_1 d_1} + \frac{d_0 - R_{\text{ион}}}{2 \epsilon_0 d_0} \right] \quad (6)$$

$$z^2 = \frac{N_A (ze)^2}{8\pi \epsilon^0 R T R_{\text{ион}}} \left(\frac{\epsilon_D - y^2 \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} / l_1}{\epsilon_P \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \\ + \frac{N_A (ze)^2}{16\pi \epsilon^0 R T} \left[\frac{y^2 (\epsilon_D - \epsilon_1)}{\epsilon_P (\epsilon_P + \epsilon_1) d_1} - \frac{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} - \epsilon_0}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} (\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} + \epsilon_0) d_0} \right]. \quad (7)$$

Здесь приняты те же обозначения, что и в работе /7/.

Отметим, что в /7/ допущена неточность, связанная с тем, что учитывались силы "зеркального изображения" на границе металл-раствор, тогда как необходимо рассматривать границу поверхностный слой-раствор.

Для водно-органических растворов изотерму адсорбции запишем в виде

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^r} \exp(-2a\theta) = \frac{X_{орг} \gamma_{орг}}{a_{H_2O}} \exp\left(\frac{-\Delta G_{адс}^0}{RT}\right). \quad (8)$$

В работе /7/ изменение активности воды a_{H_2O} не учитывалось. При $\theta \rightarrow 1$ из уравнений (1) и (8) следует, что

$$\ln(k_0/k_0) = -r_1/r \ln X_{орг} - s^p + \left(\frac{r_1 \Delta G_{адс}^0}{r RT} - \frac{2r_1 a}{r} - s_1 \right) + f(X), \quad (9)$$

где

$$f(X) = -r_1/r \ln\left(\frac{X_{орг}}{a_{H_2O}}\right) + \frac{(\alpha n - z) F \Delta \psi_1^{0+\theta}}{RT} + \frac{z F \Delta_{II}^I \varphi}{RT}. \quad (10)$$

Значение функции $f(X)$, так же, как и параметры y, l не могут быть достаточно точно вычислены или определены экспериментально. В связи с этим при проведении расчетов мы полагали, что $f(X) \approx 0$, $y = 1$ и $l = 1$.

Для реакции электровосстановления Zn^{2+} в присутствии метилового и этилового спиртов наблюдается хорошее согласие между рассчитанными и опытными кривыми $k_0/k_0 - X_{орг}$. Сопоставление опытных и расчетных кривых для других систем позволяет выявить роль факторов, связанных с необходимостью учета параметров (y, l) или функции $f(X)$. Найдены критерии, позволяющие оценивать вклад этих факторов.

Л и т е р а т у р а

1. Jaenicke W., Schweitzer P.H. // Z.phys.Chem. N.F. 1967. B. 52. S. 104.
2. Taraszewska I., Broda A. // J.Electroanal.Chem. 1983. V. 153. P. 243.
3. Gorski W., Galus Z. // J.Electroanal.Chem. 1986. V.201. P. 283.
4. Maksymiuk K., Stroka I., Galus Z. // J.Electroanal.Chem. 1984. V. 181. P. 151.
5. Афанасьев Б.Н.//Электрохимия. 1985. Т.21. С.1312.
6. Афанасьев Б.Н.// Электрохимия. 1986. Т.22. С.32.
7. Афанасьев Б.Н., Меркулова Г.И. //Электрохимия. 1985. Т.21. С.867.

ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПЛАТИНОВОГО АНОДА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКОГО АДОРБАТА

И.И.Ащеулова, Л.А.Миркин, А.Н.Чемоданов,
Г.Л.Альбертинский, Я.М.Колотыркин

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Государственный научно-исследовательский и проектный
институт лакокрасочной промышленности НПО "Спектр"

Для поведения Pt-анода в водных средах характерна близость кинетических закономерностей реализующихся на нем реакций растворения металла (РРМ) и выделения кислорода (РВК). Согласно представлениям, развитым в /1/, параллелизм реакций обусловлен их протеканием через общие (либо генетически связанные) промежуточные стадии образования хемосорбционных металл-кислородных частиц. Существенное влияние на концентрацию и соотношение таких частиц в поверхностном слое могут оказывать многие органические вещества, поэтому при изучении механизма и выявлении путей регулирования коррозионного процесса целесообразно систематическое сопоставление кинетических и адсорбционных характеристик Pt-анода в отсутствии и при наличии в растворе поверхностно-активных органических добавок /2,3/.

В настоящем сообщении рассмотрены результаты подобного сопоставления на примере 2 М водных растворов HClO_4 с добавками ацетонитрила. Последний представляет интерес в связи с особенностями его структуры, устойчивостью против окисления вплоть до высоких анодных потенциалов, неограниченной растворимостью в воде, а также способностью оказывать влияние на некоторые реакции электросинтеза /4/. Методика эксперимента описана в /2,3/. Скорость РРМ определялась радиометрическим методом, скорость РВК – по току, степень заполнения поверхности анода хемосорбированным кислородом (Θ_0) и органическим адсорбатом (Θ) – по данным импульсных потенциодинамических измерений.

Выявлены следующие закономерности:

Введение ацетонитрила в электролит, начиная с концентрации $c_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ М, приводит к торможению РВК при всех исследованных потенциалах $E \leq 3,2$ В по н.в.э. Коэффициент ингиби-

рования увеличивается с концентрацией и при $c \leq 10^{-1}$ М описывается уравнением

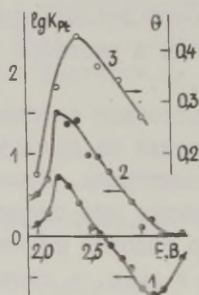
$$K \equiv i_0/i = (c/c_0)^\alpha,$$

где $0 < \alpha < 1$. Здесь $\alpha = f(E)$ и достигает максимальных значений при потенциалах, отвечающих области "скачка" на $E, \lg i_{Pt}$ -кривой для фонового электролита.

Влияние ацетонитрила на кинетику РРМ имеет более сложный характер, чем в случае РВК. При $c > c_0$ рост концентрации добавки сопровождается смещением нижних тафелевских участков $E, \lg i_{Pt}$ -кривых в анодную сторону и их продлением до более высоких плотностей тока. Соответственно, сокращаются (вплоть до полного вырождения) участки "скачка" потенциала на $E, \lg i_{Pt}$ -кривых и вследствие пересечения последних с фоновой ($c \leq c_0$) кривой появляются области стимулирования ацетонитрилом РРМ.

Ацетонитрил частично вытесняет с поверхности хемосорбированный кислород второй формы (ХК-2), а при $c > 0,5 \div 5$ М (в зависимости от E) также и легче восстанавливаемые формы ХК-1, 3. Зависимости θ, E ; K_{Pt}, E и K, E коррелируют между собой (см. рисунок), при $c = \text{const}$ между значениями θ и K соблюдается линейная связь. Стационарные заполнения θ достигаются за время $\leq 10^2$ с. В интервале $c = 10^{-4} - 1$ М зависимость θ, c описывается уравнениями изотерм Темкина и Фрумкина (в последнем случае коэффициент корреляции выше).

Рис. Влияние потенциала на коэффициенты ингибирования РРМ (1) и РВК (2) и на заполнение поверхности Pt-анода ацетонитрилом (3). Раствор: 2 М HClO_4 + x М CH_3CN , где $x = 3 \cdot 10^{-2}$ (1, 2) и $1 \cdot 10^{-2}$ (3).



Выявленные закономерности, в принципе, не противоречат сделанным ранее /1-3/ заключениям относительно взаимосвязи коррозионных, электрокаталитических (РВК) и адсорбционных (ХК) свойств Pt-анода в водных электролитах при высоких положительных потенциалах, однако требуют некоторого уточнения и расширения концепции. Необходимы, в частности, более детальный учет стехиометрической и структурной неоднородности поверхностной оксидной пленки и учет возможности протекания

РРМ через промежуточную стадию образования поверхностных комплексов типа $Pt[X]$, где лиганд X – органическая частица, в нашем случае молекула ацетонитрила. В определенных условиях вклад такого маршрута в суммарную скорость РРМ может оказать ся больше вклада обычного пути реакции с участием поверхностных металلكислородных частиц. Рассматриваются и другие возможные причины наблюдаемых явлений, в частности, влияние замещения хемосорбированного кислорода органическим лигандом на "псевдофазовый" переход в поверхностном оксидном слое (проявляющийся в виде "скачка" на E_{1g1} -кривых), а также неидентичность поверхностных металلكислородных частиц, ответственных за РРМ и РВК.

Л и т е р а т у р а

1. Колотыркин Я.М., Лосев В.В., Чемоданов А.Н. //Итоги науки и техники. Сер. "Коррозия и защита от коррозии". Т. 12. М.: ВИНТИ. 1986. С.3.
2. Чемоданов А.Н., Миркин Л.А., Ащеулова И.И., Альбертинский Г.Л., Колотыркин Я.М. //Электрохимия. 1984. Т. 20.С. 898.
3. Миркин Л.А., Чемоданов А.Н., Ащеулова И.И., Альбертинский Г.Л., Колотыркин Я.М. //Электрохимия. 1986. Т. 22. С.952.
4. Миркин Л.А. Ион-радикалы в электродных процессах. М.: Наука. 1983. С. 179.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА НА АДсорбцию АНИОНОВ ГАЛОГЕНИДОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

И.А.Багоцкая, В.В.Емец, В.Г.Бойцов, В.Е.Казаринов
Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

На примере металлов, принадлежавших к одной и той же группе периодической системы элементов: Ga, эвтектическом сплаве In-Ga и сплаве Tl-Ga (0,02 ат.% Tl)* и имеющих сходное электронное строение, прослежено влияние природы апротонного растворителя (ацетонитрила - АН, диметилсульфоксида - ДМСО и диметилформамида - ДМФ) на адсорбцию анионов галогенидов Cl^- , Br^- и I^- . Об адсорбции судили по величине смещения потенциала нулевого заряда электрода $\Delta E_{г=0}^{A-}$ в 0,1 и 0,01 М растворах солей анионов галогенидов относительно п.н.з. того же металла в растворе неактивного электролита. Результаты приведены в табл. Для сравнения в той же таблице приведены значения для Hg в апротонных растворителях и для Ga, In-Ga, и Hg в воде.

Совокупность полученных данных укладывается в модель Андерсена-Бокриса /1/ с учетом более низких значений энергий сольватации анионов в апротонных растворителях по сравнению с протонными и последовательности изменения ее при переходе от одного аниона к другому. В апротонных растворителях энергия сольватации анионов галогенидов возрастает в ряду $Cl^- < Br^- < I^-$ /2/. Согласно /1/ адсорбцию можно рассматривать как реакцию замещения молекул растворителя в плотной части двойного электрического слоя адсорбирующимися частицами. В этом случае свободная энергия адсорбции анионов

$$\Delta G_{адс. A^-} = \Delta G_{M-A^-} - n \Delta G_{M-P} - \Delta G_{P-A^-} + \Delta G_{P-P},$$

где ΔG_{M-A^-} - свободная энергия взаимодействия аниона с металлом, ΔG_{M-P} - свободная энергия взаимодействия растворителя с металлом, ΔG_{P-A^-} - энергия сольватации ионов, ΔG_{P-P} - свободная энергия взаимодействия молекул растворителя в объеме раствора и n - число молекул растворителя, вытесняемых одним ад-
*) In и Tl в сочетании с Ga являются поверхностно-активными компонентами и эвтектический сплав In с Ga и сплав Tl с Ga, содержащий 0,02 ат.% Tl, по своим электрохимическим свойствам близки к чистому In и Tl.

сорбирующимся ионом.

Из полученных данных следует, что влияние природы растворителя на адсорбцию анионов зависит от природы металла.

Таблица

Адсорбционные скачки потенциала анионов галогенидов $\Delta E_{q=0}^{A-}$ на металлах подгруппы Ga и на Hg в различных растворителях

| Металл | Анион | $\Delta E_{q=0}^{A-}$, В | | | | | |
|--------|-----------------|---------------------------|----------|-------|------------|----------|------------------|
| | | АН | | ДМФ | ДМСО | | H ₂ O |
| | | 0,1 М | 0,01 М | 0,1 М | 0,1 М | 0,01 М | 0,1 М |
| Ga | I ⁻ | 0,47 /3/ | - | 0,19 | 0,06 /3/ | - | 0,07 /6/ |
| In-Ga | I ⁻ | 0,40 /3/ | - | 0,23 | 0,11 /4,5/ | - | 0,14 /3/ |
| Tl-Ga | I ⁻ | 0,30 /3/ | 0,24 /3/ | 0,21 | 0,11 /3/ | - | 0,16 /3/ |
| Hg | I ⁻ | 0,33 /3/ | - | 0,44 | 0,27 /3/ | - | 0,26 /7/ |
| Ga | Br ⁻ | 0,51 /3/ | 0,49 /3/ | 0,23 | 0,09 /3/ | - | 0,02 /6/ |
| In-Ga | Br ⁻ | 0,36 /3/ | 0,30 /3/ | 0,24 | 0,12 /4,5/ | - | 0,06 /3/ |
| Tl-Ga | Br ⁻ | 0,21 /3/ | 0,16 /3/ | 0,17 | 0,14 /3/ | - | 0,06 /3/ |
| Hg | Br ⁻ | 0,26 /3/ | 0,21 /3/ | 0,29 | 0,18 /3/ | - | 0,10 /7/ |
| Ga | Cl ⁻ | -ж | 0,49 /3/ | 0,34 | 0,16 /3/ | - | 0,01 /6/ |
| In-Ga | Cl ⁻ | - | 0,29 /3/ | 0,27 | 0,16 /4,5/ | - | 0,02 /3/ |
| Tl-Ga | Cl ⁻ | - | 0,23 /3/ | 0,25 | 0,16 /3/ | - | 0,02 /3/ |
| Hg | Cl ⁻ | - | 0,11 /3/ | 0,21 | 0,12 /3/ | 0,08 /3/ | 0,03 /7/ |

ж) В АН хлориды в концентрации 0,1 М не растворяются.

Свободная энергия взаимодействия анионов галогенидов с металлами подгруппы Ga возрастает в ряду Tl-Ga < In-Ga < Ga по мере увеличения работы выхода металла. Отсюда следует, что анионы, так же как и изученные растворители, в том числе вода, при адсорбции являются донорами электронов по отношению к металлу. На металлах подгруппы Ga впервые обнаружено обращение ряда поверхностной активности анионов галогенидов в апротонных растворителях. Показано, что свободная энергия взаимодействия анионов галогенидов с металлами подгруппы Ga, так же как и со Hg, увеличивается в ряду Cl⁻ < Br⁻ < I⁻, а разность свободных энергий взаимодействия анионов галогенидов с металлами подгруппы галлия меньше, чем со Hg.

Последовательность увеличения поверхностной активности исследованных апротонных растворителей в ряду $\text{АН} < \text{ДМФ} < \text{ДМСО}$, вытекающая из данных по адсорбции анионов, согласуется с ранее установленной на основании исследования строения двойного электрического слоя в растворе неактивного электролита /3/. Поверхностная активность растворителя увеличивается по мере возрастания его донорного числа.

Л и т е р а т у р а

1. Conway B.E. // *J. of Solut. Chem.* 1978. V. 7. P. 721.
2. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир. 1971.
3. Багоцкая И.А., Чан Нгюк Хай, Бойцов В.Г., Казаринов В.Е. // *Электрохимия*. 1988. Т. 24. С. 265.
4. Шлепаков А.В., Багоцкая И.А. // *Электрохимия*. 1980. Т. 16. С. 123.
5. Шлепаков А.В., Багоцкая И.А. // *Электрохимия*. 1981. Т. 17. С. 470.
6. Bagotskaya I.A., Morozov A.M., Grigoryev N.B. *Electrochim. Acta*. 1968. V. 13, P. 879.
7. Делакрей П. В кн.: Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир. 1967. С. 351.

АДСОРБЦИЯ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НА СТАЛИ И СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ

В.А.Багрий, Г.С.Шаповал

Институт коллоидной химии и химии воды им.А.В.Думанского,
Институт биоорганической химии АН СССР

В работе приведены результаты количественного изучения адсорбции о-фталевой кислоты ($H_2Фт$) на стали и стеклоуглероде, имеющих энергетически неоднородную поверхность /1/. Адсорбцию изучали методом снятия кривых дифференциальной емкости ($f=400$ Гц) на фоне 0,5 М раствора NaCl при помощи моста P502I. Электроды к работе готовили по известным методикам /2/.

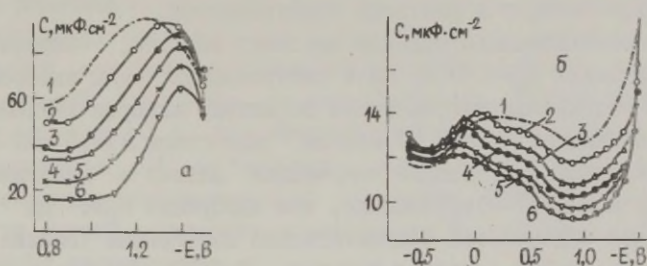


Рис. Кривые дифференциальной емкости стали 3 (а) и стеклоуглерода (б) в 0,5 М NaCl, содержащем фталевую кислоту: 1 - 0; 2 - $1 \cdot 10^{-4}$; 3 - $1 \cdot 10^{-4}$; 4 - $1 \cdot 10^{-3}$; 5 - $4 \cdot 10^{-3}$; 6 - $2 \cdot 10^{-2}$ М.

На рис. приведена зависимость дифференциальной емкости стали и стеклоуглерода от потенциала электрода в растворах $H_2Фт$ различной концентрации. Для обоих электродов минимум емкости, соответствующий максимальной адсорбции, наблюдается при потенциале -0,9 В. В случае стального электрода значение потенциала максимальной адсорбции E_M совпадает с потенциалом нулевого заряда железа /2/, где адсорбция определяется преимущественно силами π -электронного взаимодействия. С увеличением концентрации кислоты область ее адсорбируемости на стали расширяется в сторону отрицательных значений потенциалов до -1,0 - -1,1 В. Из сопоставления полученных результатов с литературными данными /3/ сделали вывод, что сдвиг потенциала десорбции кислоты на стали в катодную область обусловлен возрастанием адсорбции вследствие увеличения недиссоциированной формы кислоты в растворе. Начиная с -1,2 В на стальном электроде интенсивно выделяются пузырьки водорода,

которые блокируют часть его поверхности. Это приводит к уменьшению электродной емкости при потенциалах отрицательнее $-1,4$ В и появлению на С,Е-кривых катодных максимумов. На С,Е-кривых стеклоуглерода имеется два минимума емкости, анодный при $E=0,5$ В и катодный при $E=-0,9$ В, а также анодный пик десорбции-адсорбции, смещающийся в область положительных значений потенциалов с ростом концентрации кислоты. Наличие двух минимумов емкости на стеклоуглероде обусловлено, по нашему мнению, соответственно адсорбцией двух разных форм адсорбата: недиссоциированной кислоты и фталат-ионов. Появление анодного пика псевдоемкости связано с перестройкой ДЭС в результате замены молекул H_2 Фт отрицательно заряженными фталат-ионами, а его смещение в анодную область - затруднением десорбции H_2 Фт, содержание которой в растворе увеличивается.

С использованием опытных значений емкости, измеренных при потенциале $E_M=-0,9$ В, были построены изотермы адсорбции. Степень заполнения рассчитывали по методу авторов /4/. Значение C_ϕ принимали равным $57 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ для стали и $12,5 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ для стеклоуглерода. Анализ полученных данных в координатах $\theta - \ln c_k$ и $\theta - \ln [C/(1-\theta)c_k]$ показал, что адсорбция H_2 Фт на этих электродах описывается соответственно изотермами Темкина ($f=12$; $a=-0,8$; $B=740 \text{ л/моль}$) и Фрумкина ($B=4570 \text{ л/моль}$ и $a=-0,6$).

Для стеклоуглерода рассчитаны значения поверхностных избытков и площадь S , занимаемая адсорбированной молекулой фталевой кислоты на поверхности электрода в зависимости от содержания кислоты в растворе. Сделан вывод о переориентации H_2 Фт из плоского положения ($S=60 \text{ \AA}^2$) в вертикальное ($S=36 \text{ \AA}^2$) с ростом концентрации H_2 Фт. Обсуждаются различия в адсорбционном поведении фталевой кислоты на исследуемых поликристаллических электродах и ртути.

Л и т е р а т у р а

1. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1984. С. 253.
2. Рыбалка Л.Е., Лейкис Д.И. // Электрохимия. 1975. Т. II. С. 1619.
3. Orallo M., Dojlido J., Galus Z. // Can. J. Chem. 1981. V. 59. P. 1918.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука. 1968. С. 334.

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМОРАСПАД АЗИДА СЕРЕБРА

С.П.Баклыков, Ю.Р.Морейнс

Кемеровский государственный университет

Электрохимия твердого состояния — область, начинающая в последнее время развиваться достаточно широко как в научном, так и в практическом плане. Однако, при этом не рассматриваются электрохимические процессы, протекающие в разлагающихся твердых веществах, изучение специфики которых позволит полнее понять электрохимические процессы в стабильных соединениях, а также является инструментом для изучения механизмов разложения лабильных веществ. Модели электрохимической поляризации построены на принятии ряда не очевидных предположений, зачастую не учитывают реальные свойства исследуемых соединений (например, их неустойчивость, летучесть, химическую активность) и ряд физических параметров системы (заряд поверхности, КРП на границах электрод/электролит) и поэтому описывают экспериментальные результаты лишь для неширокого круга систем и зачастую в весьма узком диапазоне варьируемых условий эксперимента.

Рассмотрим на примере азиды серебра /I/ связь сквозного ионного тока и изменение скорости выделения металла на границе П. В стационарном состоянии ячейки $(-)Ag/AgN_3/Pt(+)$ при наложении на образец напряжения концентрации дырок (c_d) и вакансий увеличатся, а электронов и межузельных ионов уменьшатся в соответствии с теорией поляризации смешанного проводника /2/. Это приведет к тому, что скорость выделения газа увеличится, а скорость выделения металла уменьшится по сравнению с соответствующими скоростями выделения продуктов в ячейке с неналоженным напряжением. При этом расход катионных узлов будет меньше расхода анионных узлов. Избыточный заряд катионных узлов будет компенсироваться увеличением концентрации электронов на границе П, а это, в свою очередь, связано с уменьшением концентрации дырок на границе П. Скорость выделения газа уменьшается, а скорость выделения металла возрастает. Ячейка будет стремиться к первоначальному состоянию, к началу действия внешнего напряжения. Термическое разложение соли частично снимает поляризацию образца. Возникающий избыток катионов удаляется электрическим полем за счет миграции ионных дефектов. Таким образом, ионный ток полностью не бло-

кируется. Величина остаточного не заблокированного ионного тока (j_{ion}) будет пропорциональна скорости возникновения избытка катионов ΔW : $j_{ion} = \frac{z_k e \Delta W}{S} = \frac{RT}{F} \delta \delta^0$, где δ – параметр, пропорциональный скорости разложения соли; S – площадь контакта. Из уравнений Пуассона, непрерывности плотности дырочного тока и закона Ома для стационарного состояния системы после ряда преобразований и введения физически обоснованных пренебрежений получена система уравнений, описывающая вольт-амперную характеристику исследуемого соединения.

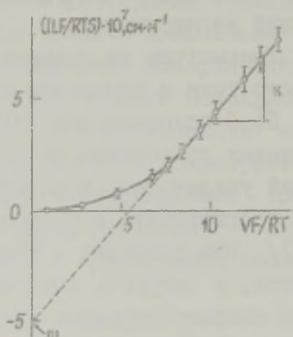
$$\left. \begin{aligned} \frac{j \Delta F}{RTS} &= \delta_i^0 \delta \Delta^2 + \delta_h^0 \delta \Delta^2 \frac{\exp \left(\frac{VF}{RT} \right)^{-1}}{\exp (\delta \Delta)^{-1}} \\ \frac{VF}{RT} &= \ln \left(\frac{c_h^0}{c_h} \right) + \psi \frac{1}{\delta} + \delta \Delta^2 \\ \delta_{общ} &= \delta_i^0 + \delta_h^0 \end{aligned} \right\},$$

где j – ток, протекающий через образец; V – накладываемое напряжение; ψ – контактная разность потенциалов. Анализ полученных выражений позволил выделить аналитические формулы для определения удельных ионной (δ_i^0) и дырочной (δ_h^0) составляющих проводимости, а также скорости термораспада соединений (W_T^0).

Рис. Вольт-амперная характеристика AgN_3 при 330 К: К – тангенс наклона прямолинейной части ВАХ, m – отрезок, отсекаемый на оси ординат.

$$\left. \begin{aligned} K &= \delta_i^0 + \delta_h^0 e^{\alpha} \\ m &= -\alpha (\delta_i^0 + \delta_h^0 e^{\alpha}) \\ \delta_h^0 \Delta^2 &= e^{-2\alpha} = \frac{F}{RT} \frac{e W_T^0}{S \delta_i^0} \Delta^2 \end{aligned} \right\},$$

где α – параметр.



Сравнивая вычисленные скорости термораспада и измеренные волюмометрически (W_T), определены величины изнанк поверхностного потенциала (φ_T) микрокристаллов, площадью $S_{кр}$, $\varphi_T = -\frac{RT}{F} \ln (W_T S / W_T^0 S_{кр})$, который равен для AgN_3 (330–450 К); $\varphi_T = -(0,29 \pm 0,12)$ В; $AgN_3 + 0,043 \text{ M\% Cu}^{2+}$ (307–445 К); $\varphi_T = -(0,57 \pm 0,22)$ В. Установленное различие в величинах вычисленной и определенной экспериментально скоростей термораспада чистого и легированного ионами меди (2+) азида серебра связывается с образованием отрицательного поверхностного заряда. Влияние ионов меди (2+) на поверхностный потенциал рассмотрим в рамках

модели различающихся энтальпий образования взаимодополняющих друг друга дефектов Френкеля. Анализ полученных выражений показывает, что при увеличении концентрации ионов меди в кристалле электростатический потенциал на поверхности кристалла будет уменьшаться, то есть сдвигаться в сторону отрицательных значений.

Модель образования поверхностного потенциала за счет различающихся энтальпий образований катионной вакансии и межузельного серебра не противоречит полученным расчетам. Однако, большая погрешность расчетов не позволяет достоверно определить индивидуальные энтальпии образования дефектов и расчеты влияния легирования на поверхностный потенциал носят оценочный характер. К тому же отсутствие модели образования поверхностного потенциала за счет термического распада образца ограничивает возможности расчета поверхностного потенциала /3/.

Используя функциональную зависимость ϕ_1^2 от накладываемого напряжения (первое уравнение системы I), определим электростатический потенциал границы II (Pt/образец) в ячейке, находящейся в исходном состоянии:

$$-\phi_1^2 = 2\alpha + \ln \left\{ \left[\frac{d(\phi_1^2)}{d(VF/RT)} \right]_{VF/RT \rightarrow 0} \right\} / (n+2)$$

Следовательно, зная начальный наклон зависимости $\phi_1^2 - \frac{VF}{RT}$ и α и число атомов серебра (n) в устойчивом ядре, можно определить величину электростатического потенциала на границе II: для AgN_3 (330–450 K): $\phi_1^2 = -(0,27 \pm 0,10)$ В; для $AgN_3 + 0,043 M\% Cu^{2+}$ (307–445 K): $\phi_1^2 = -(0,38 \pm 0,13)$ В. Сопоставляя результаты вычислений и учитывая погрешности вычислений, делаем вывод о практическом не влиянии ионов меди на потенциал ϕ_1^2 /3/.

Предлагаемая в работе модель применима при описании поляризации соединений, обладающих как френкелевским, так и шоттковским типом разупорядочения. Возможно также применение модели к описанию поляризации смешанных проводников с небольшой долей электронной проводимости.

Л и т е р а т у р а

1. Захаров Ю.А., Гасьмаев В.К., Баклыков С.П., Морейнс Ю.Р. //Ж.физ.химии. 1978. Т. 52. С. 2076.
2. Крeгeр Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир. 1969. 654 С.
3. Баклыков С.П., Морейнс Ю.Р. Тезисы докладов IX всесоюзного совещания по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Т. II. Черноголовка. 1986. С. 5.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРЦИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КОБАЛЬТА (II) НА КАДМИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

А.П.Баранов, Н.Н.Кутнаева, Л.А.Львова, И.А.Казаринов

Саратовский государственный университет
им. Н.Г.Чернышевского

Известно, что гидроксид и оксид кадмия, используемые в качестве электродных материалов щелочных аккумуляторов, являются хорошими адсорбентами /1/. Адсорбция на электродах примесей из электролита может способствовать переносу примесных компонентов с одного электрода на другой и, как следствие, к изменению электрохимической активности электродов как в положительном, так и в отрицательном направлении.

Целью данной работы явилось изучение возможности адсорбции кобальта (II) на гидроксиде и оксиде кадмия в щелочных растворах, электрохимического превращения кобальта (II) в активной массе кадмиевого электрода, обратимости исследуемых адсорбционных и электрохимических процессов.

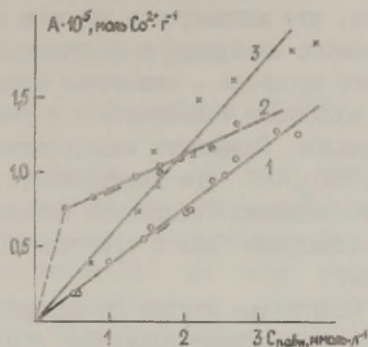
Изучение процесса адсорбции проводилось в 10 М КОН, содержащем гидроксокомплексы кобальта (II), концентрация которых изменялась от 0,6 до 4,7 ммоль Co^{2+} /л. В качестве адсорбентов использовались гидроксид кадмия, полученный анодным окислением кадмия в щелочи, и оксид кадмия марки "х.ч." (ГОСТ III20-65). Процесс адсорбции исследовался в специальных стеклянных ампулах при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и непрерывном перемешивании в атмосфере аргона (для исключения процесса окисления кобальта (II)) по методике /1/. Количество адсорбированного кобальта определялось аналитически с использованием в качестве индикатора нитрозо-R-соли /2/.

На рис. приведены зависимости количества адсорбированного кобальта (II) на гидроксиде и оксиде кадмия от равновесной концентрации кобальта (II) в щелочном растворе. Из рис. видно, что указанная зависимость для гидроксида кадмия, снятая в прямом направлении (кривая I), имеет прямолинейный характер.

Максимальная величина адсорбции составляет $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль Co^{2+} /г гидроксида кадмия. В пересчете на единицу поверхности гидроксида кадмия (измеренной методом БЭТ) эта величина составляет $0,65 \cdot 10^{-5}$ моль $\text{Co}^{2+}/\text{м}^2$, что эквивалентно десятой

доле монослойного заполнения кобальтом (II) поверхности гидроксида кадмия.

Рис. Зависимость количества адсорбированного кобальта (II) на гидроксиде (1,2) и оксиде (3) кадмия от равновесной концентрации щелочного кобальтитного раствора.



Обратный ход адсорбционной зависимости (кривая 2) не совпадает с прямым. Необратимый характер адсорбции кобальта (II) на гидроксиде кадмия свидетельствует об адсорбционно-химическом взаимодействии адсорбата с адсорбентом.

В случае оксида кадмия адсорбционная зависимость (кривая 3) также имеет прямолинейный характер. Однако величина адсорбции несколько выше, чем на гидроксиде кадмия и достигает через 30 мин (время, достаточное для установления стационарного состояния при адсорбции на гидроксиде кадмия) $1,9 \cdot 10^{-5}$ моль $Co^{2+}/г$ или $2 \cdot 10^{-6}$ моль $Co^{2+}/м^2$ оксида кадмия. Эта величина адсорбции на оксиде кадмия не является предельной. Повторная обработка оксида кадмия щелочным раствором, содержащим максимальную концентрацию гидроксокомплексов кобальта (II), в течение 30 мин приводит к увеличению количества адсорбированного кобальта (II) практически в 2 раза. Более высокая адсорбционная способность оксида кадмия по сравнению с гидроксидом связана с изменением состояния адсорбента в процессе адсорбции, вызванным гидратацией оксида кадмия в щелочи [3].

Изучение возможности электрохимических превращений кобальта (II) было проведено на кадмиевых электродах, в активную массу которых вводился гидроксид кобальта (II). Содержание металлического кобальта в кадмиевых электродах как в заряженных, так и в разряженных на разных формировочных циклах определялось с помощью химического анализа. В результате было установлено, что при заряде кадмиевого электрода введенный в его активную массу гидроксид кобальта (II) уже на пер-

вом цикле полностью восстанавливается до металлического кобальта, что находится в хорошем согласии с термодинамикой кобальтового электрода в щелочном растворе /4/. Возможность обратного процесса – окисления металлического кобальта при разряде электрода – возрастает с увеличением числа заряд-разрядных циклов. Повышение электрохимической обратимости системы $\text{Co}, \text{Co}(\text{OH})_2 / \text{OH}^-$ при циклировании связано со специфическим взаимодействием соединений кобальта с активной массой кадмиевого электрода как в окисленном, так и в металлическом состоянии.

Полученные данные по адсорбционному, химическому /5/ и электрохимическому поведению кобальта (II) на кадмиевом электроде позволили объяснить экспериментально наблюдаемые факты по переносу соединений кобальта с кадмиевого электрода к оксидно-никелевому в процессе циклирования и хранения никель-кадмиевых аккумуляторов, в результате которого происходит внутреннее короткое замыкание электродов. Предложен и экспериментально обоснован механизм образования шунтирующих мостиков из соединений кобальта.

Л и т е р а т у р а

1. Кадникова Н.В., Львова Л.А., Грачев Д.К., Овчинникова Н.П. //Ж.физ.химии. 1984. Т. 58. С. 1446.
2. Мухина З.С., Никитина Е.И., Буданова Л.М., Володарская Р.С., Поляк Л.Я., Тихонова А.А. Методы анализа металлов и сплавов. М.: Оборониздат. 1959. С. 108.
3. Казаринов И.А., Тугушев Р.Э., Львова Л.А., Кучкаева И.К., Кадникова Н.В. //Ж.прикл.химии. 1977. Т. 50. С. 2359.
4. Behl W.K., Toni J.E. //J.Electroanalyt.Chem.1971.V.31.P.63
5. Степанов А.Н., Казаринов И.А., Фетисова Т.А. //Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 674.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СЕРЕБРЕ

М.Е.Беляева, В.Е.Казаринов

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Известно, что для ряда металлов (Pt, Rh, Ni) причиной наблюдаемого несоответствия между измеряемыми значениями работы выхода электрона из металла (W) и потенциалом нулевого заряда является адсорбция растворителя: на этих металлах процесс адсорбции паров воды осложняется ее диссоциацией. Характер зависимости изменения W от экспозиции с парами воды и ее величина определяются особенностями поведения кислорода, образующегося при диссоциации паров воды на каждом из металлов /1-3/.

Вопрос о гидрофильности серебра до сих пор остается открытым, поэтому представляло интерес изучить адсорбционные свойства серебра по отношению к парам воды, и, в случае установления его гидрофильности – определение характера адсорбции паров воды на серебре.

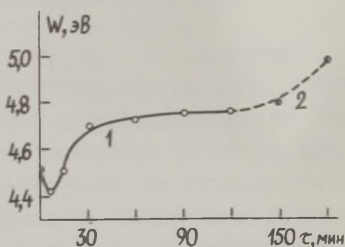
В настоящей работе адсорбция паров воды на серебре изучалась методом внешнего фотоэффекта по Фаулеру. Использование при этом метода термодесорбции в сочетании с анализом состава газовой фазы позволило выяснить и интерпретировать явления, сопровождающие адсорбцию паров воды на серебре.

Измерения проводились на поликристаллической серебряной фольге с содержанием основного металла 99,99 %, предварительно очищенной в ультравакууме. Работа выхода электрона из серебра составляла $4,52 \pm 0,03$ эВ. Пары воды впускались в измерительную ячейку при заданном постоянном давлении ($P_{H_2O} = 10^{-3} - 1,33 \cdot 10^{-5}$ Па) и комнатной температуре.

На рис. (кривая 1) приведена зависимость изменения работы выхода электрона во времени при адсорбции паров воды на обезгаженном серебре при $P_{H_2O} = 10^{-3}$ Па. В первые минуты взаимодействия паров воды с поверхностью серебра наблюдается уменьшение работы выхода электрона, достигающее 0,10 эВ. Однако с ростом экспозиции серебра с парами воды работа выхода электрона увеличивается и через 2 часа на 0,25 эВ больше W обезгаженного серебра. Удаление адсорбата из ячейки (кривая 2) вымораживанием жидким азотом с откачкой вызывает

дальнейшее увеличение эффекта, через 3 часа ΔW равно 0,46 эВ, то есть поверхность становится еще более отрицательной. Откачка без вымораживания не позволяет достигнуть этого значения, в этом случае $\Delta W = 0,27$ эВ.

Рис. Изменение работы выхода электрона из серебра во времени при адсорбции паров воды при $P_{H_2O} = 10^{-3}$ Па и комнатной температуре: 1 - адсорбция паров воды; 2 - десорбция.



Согласно данным масс-спектрометрического анализа, при контакте паров воды с обезгаженным серебром в газовой фазе помимо воды обнаруживается водород и незначительные, по сравнению с водородом, количества кислорода и OH-группы, что свидетельствует о диссоциативном характере адсорбции паров воды на серебре. Это согласуется с данными [4,5], в которых физическими методами показано, что адсорбция паров воды на серебре протекает с разложением.

Изменения W во времени, наблюдаемые при адсорбции паров воды на серебре, являются суммарным эффектом по крайней мере двух процессов, протекающих на поверхности: адсорбция неразложившихся молекул воды и продуктов реакции, действие которых на W различно. Адсорбция неразложившихся молекул воды приводит к уменьшению работы выхода электрона, это проявляется на начальном участке кривой $W-\tau$. Однако со временем значение W серебра увеличивается по сравнению с W обезгаженного серебра, что обусловлено влиянием адсорбированных кислородсодержащих частиц. Соотношение процессов адсорбции и диссоциации молекул воды определяет знак заряда поверхности серебра, влияет на характер изменения W . Вымораживание из ячейки паров воды жидким азотом с одновременной откачкой удаляет с поверхности воду, что позволяет разделить эффекты от влияния паров воды и продуктов реакции на W .

Присутствие на поверхности серебра необратимо сорбированных кислорода, водорода и воды оказывает влияние на последующую адсорбцию паров воды и соответствующие изменения W . Предварительно сорбированный водород не препятствует последующей адсорбции паров воды, величина изменения W при этом

та же, что на обезгаженной поверхности серебра. Процесс адсорбции паров воды, как и на обезгаженной поверхности, протекает с разложением: в газовую фазу выделяется водород. В отличие от этого необратимо адсорбированный на серебре кислород затрудняет процесс диссоциации молекул воды: в газовой фазе практически не отмечается водорода. Изменение w после адсорбции паров воды соответствует значению Δw , вызванному предварительной адсорбцией кислорода. Влияние необратимо сорбированных на серебре продуктов диссоциации молекул воды на последующую адсорбцию паров воды аналогично действию адсорбированного кислорода.

Результаты, полученные при изучении адсорбционной способности серебра по отношению к парам воды, свидетельствуют о его гидрофильности.

Л и т е р а т у р а

1. Воронина Г.Ф., Ларин Л.А., Калиш Т.В. //Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 172.
2. Suhrman R., Heras J., Viscido de Heras, Welder J. // Ber. Buns Ges. 1964. B. 68. S. 51.
3. Беляева М.Е., Калиш Т.В. //Электрохимия. 1984. Т.20.С.840.
4. Bowker M., Bartcan M.A., Madix R.J. //Surf.Sci.1980.V. 92. P.528.
5. Плакидкин А.А., Курина Л.Н. // Ж.физ.химии. 1980. Т. 54.С. 970.

ОБРАЗОВАНИЕ КАРБАНИОНОВ, БИРАДИКАЛОВ И ПРОИЗВОДНЫХ КАРБЕНА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ПРОСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ

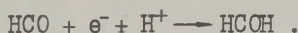
В.А.Бендерский, А.Г.Кривенко, Г.В.Симбирцева

Институт энергетических проблем химической физики АН СССР

В основе метода лазерной фотоэлектронной эмиссии (ЛФЭ) лежит захват эмиттированных электронов введенным в раствор акцептором с образованием промежуточных частиц (ПЧ) и последующей регистрацией тока их электродных реакций /1/. Благодаря малым размерам источника электронов (~ 3 нм), высоким константам скорости захвата и малой длительности лазерных импульсов ($\sim 10^{-8}$ с), метод ЛФЭ свободен от диффузионных ограничений и применим для измерений констант скорости электродных реакций в широкой области значений, составляющей для адсорбированных ПЧ от 10^1 до 10^6 с $^{-1}$, а для неадсорбированных — от 10^{-2} до 10 см/с. Выбор акцептора, основанный на данных импульсного радиолиза, позволяет получить широкий набор ПЧ, что делает метод ЛФЭ универсальным. Этим методом измерены константы скорости одноэлектронного восстановления W_2 большого числа алкильных, галоидоалкильных и гидроксилалкильных радикалов, адсорбированных на ртутном электроде /2,3/. Свободные энергии адсорбции радикалов составляют от -30 до -40 кДж/моль. Восстановление происходит без участия доноров водорода при потенциалах, соответствующих образованию карбанионов R^- , а не стабильных молекул RH . Предположение об образовании R^- , ранее высказанное в /4/, подтверждает малость смещения тафельских прямых $\ln W_2(E)$ по оси E (меньше 0,15 В) и постоянство коэффициента переноса ($0,45 \pm 0,05$) при переходе от воды к апротонным растворителям. Причиной образования R^- вместо RH является высокий барьер протонирования с образованием CH -связи, достигающий 150–200 кДж/моль. Тафельские прямые восстановления указанных радикалов от CH_3 до CCl_3 расположены в области E от $-0,1$ до $-1,9$ В. По величине сдвига прямых относительно прямой для реакции $CH_3 + e^- \rightarrow CH_3^-$, стандартный потенциал которой рассчитан, определены значения E^0 для образования R^- из R , перечисленные в таблице.

Продуктами окисления адсорбированных на ртути карбоксильного (HCO_2) и формильного (HCO) радикалов, как показы-

вает сопоставление данных ЛФЭ и циклической вольтамперометрии, являются CO_2 и H_2CO . При одноэлектронном восстановлении этих радикалов происходит одновременный перенос от донора (H^+ , NH_4^+ , H_2O) одного атома водорода /5/. Однако стандартный потенциал восстановления на ~ 1 В меньше, чем для образования H_2CO и CH_3OH , и соответствует присоединению водорода к атому кислорода



Таблица

Свободные энергии органических радикалов (ΔG_R°) и карбанионов ($\Delta G_R^{\circ-}$), стандартные окислительно-восстановительные потенциалы образования карбанионов из радикалов (E°) в водных растворах

| Радикал | ΔG_R° , кДж/моль | $\Delta G_R^{\circ-}$, кДж/моль | $-E^\circ$, В |
|------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| CH_3 | 145 | (230) | (0,77) |
| C_2H_5 | 139 | 247 | 0,95 |
| $\text{n-C}_3\text{H}_7$ | 148 | 263 | 1,18 |
| $\text{n-C}_4\text{H}_9$ | 160 | 276 | 1,19 |
| CH_2OH | -18 | 60 | 0,85 |
| CH_3CHOH | -39 | 61 | 1,01 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ | -26 | 73 | 1,04 |
| CH_2Cl | 122 | 176 | 0,42 |
| CHFCl | -85 | -49 | 0,12 |
| CHCl_2 | 95 | 99 | 0,04 |
| CHF_2 | -237 | -263 | 0,36 |
| CFCl_2 | -82 | -122 | -0,44 |
| CF_2Cl | -269 | -295 | -0,26 |
| CF_3 | -456 | -284 | -0,18 |
| CCl_3 | 95 | 19,1 | -0,79 |
| C_6H_5 | 349 | 397 | 0,49 |
| C_6Cl_5 | - | - | 0,42 |

Образующиеся дигидрокси- и гидроксикарбен изомеризуются в H_2CO_2 и H_2CO . Значения E° согласуются со значениями свободной энергии изомеризации, найденными из фотохимических измерений.

Восстановление адсорбированного β -гидроксильного радикала $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ также происходит с участием одного атома водорода в области $-E > 0,3$ В. Значительно более катодная область восстановления по сравнению с ожидаемой для получения этилена



позволяет предположить, что продуктом реакции является адсорбированный бирадикал $\text{CH}_2\text{-CH}_2$. Это предположение согласуется с механизмом электрохимического синтеза циклических углеводородов из дигалоидопроизводных алканов.

Л и т е р а т у р а

1. Бендерский В.А., Бродский А.М. Фотоэмиссия из металлов в растворы электролитов. М.: Наука. 1977.
2. Бендерский В.А., Кривенко А.Г., Курмаз В.А., Симбирцева Г.В. //Электрохимия. 1986. Т. 22, С. 915.
3. Бендерский В.А., Кривенко А.Г., Курмаз В.А., Симбирцева Г.В. //Электрохимия. 1987. Т. 23
4. Henglein A. // Electroanal.Chem. Ser. of Advances. / Ed. A.Bard. 1976. V. 9. P. 163.
5. Бендерский В.А., Кривенко А.Г. //Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. С. 1395.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ
2,3-ДИМЕРКАПТОПРОПАНОЛА НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

И.М.Бессарабова, В.А.Захаров, П.Рахимжанов

Казахский государственный университет им. С.М.Кирова

В продолжение работ по изучению анодного поведения органических серусодержащих соединений изучена кинетика окисления 2,3-димеркаптопропанола на электродах из платины и золота. Работу проводили методом дискового вращающегося электрода. Вольтамперные кривые снимали на полярографе ПУ-1. Перед работой электроды подвергали анодно-катодной обработке. Фоном служила 1 н серная кислота. Скорость вращения дискового электрода менялась от 700 до 2800 об/мин.

На золотом электроде окисление 2,3-димеркаптопропанола начинается при потенциале +0,40 В (хл.с.э.); в области потенциалов от +0,55 В до +0,70 В наблюдается площадка предельного тока. На платиновом электроде потенциал начала окисления сдвинут в сторону отрицательных значений на 0,10 В. Площадке предельного тока предшествует растянутый участок. Зависимость скорости электроокисления 2,3-димеркаптопропанола от его концентрации и скорости вращения электрода показали, что предельный ток является диффузионным. Кинетические параметры окисления 2,3-димеркаптопропанола определяли методом, предложенным в [1,2]. Были построены зависимости $1/I - 1/\omega^{1/2}$. Экстраполируя прямую на $1/\omega^{1/2} = 0$, мы получили величины кинетического тока при различных потенциалах. Из зависимостей в координатах $\Delta E - \lg I_{\text{кин}}$ (рис.) определяли наклон Тафеля (таблица).

Таблица

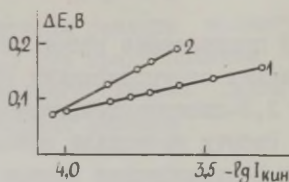
Кинетические параметры анодного окисления
2,3-димеркаптопропанола на твердых электродах

| Электрод | Наклон Тафеля, В | Константа скорости при $I=0$, см/с |
|----------|---------------------|--|
| Платина | 0,27 | $0,8 \cdot 10^{-4}$ |
| Золото | 0,12 | $1,0 \cdot 10^{-4}$ |

Из экспериментальных данных следует, что кинетика окисления 2,3-димеркаптопропанола на золоте имеет иной характер,

чем на платине. Наклон Тафеля для золотого электрода значительно отличается от соответствующей характеристики на платиновом электроде. Для золотого электрода наклон составляет 0,120 В. Это указывает на то, что процесс лимитируется замедленным разрядом /3/. В случае же электрода из платины наклон

Рис. Зависимость $\Delta E - \lg I_{кин}$ для анодного окисления 2,3-димеркаптопропанола: 1 - на золотом электроде; 2 - на платиновом электроде.



в 2 раза больше. Разница в наклонах связана, по-видимому, с различными адсорбционными свойствами этих металлов. Можно предположить, что адсорбционные явления выражены слабее для 2,3-димеркаптопропанола на золотом электроде. Это находится в соответствии с указанием ряда авторов на то, что адсорбция некоторых соединений на золоте значительно слабее, чем на других платиновых металлах /4/. Из кинетического тока рассчитаны константы скорости разряда 2,3-димеркаптопропанола при различных потенциалах. Экспериментально найденная величина константы скорости при потенциале, когда ток равен 0, одного порядка на платиновом и золотом электродах.

Л и т е р а т у р а

1. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. //Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1976. Т.11. С. 1103.
2. Мюллер Л., Примке Х. //Электрохимия. 1972. Т.8. С. 530.
3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1975.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий С.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука. 1968.

АДСОРБЦИЯ ГЛОБУЛЯРНЫХ БЕЛКОВ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

В.А.Богдановская

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Изучение адсорбции белков на твердых электродах и закономерностей их редокс-превращений является необходимой предпосылкой для использования ферментов в целях электрокатализа. Поверхностно-индуцированные конформационные изменения белков необходимо учитывать при медико-биологических исследованиях, поскольку функции биополимеров в живых системах зависят от их конформации на границе раздела.

Взаимодействие белков с поверхностью определяется особенностями их структуры. Белки — это природные макромолекулы, которые представляют собой полимеры аминокислот, образованные путем поликонденсации. Полипептидная цепь уложена в спираль и свернута в белковую глобулу. На поверхности белковой глобулы находятся аминокислотные группы, которые определяют заряд и гидрофильно-гидрофобные свойства макромолекулы.

Первые исследования по изучению электрохимических свойств белков выполнены на ртути /1/. Показано, что при контакте со ртутью белковая глобула разворачивается, а сульфидные и дисульфидные группы аминокислот взаимодействуют с электродом с образованием меркаптидов. Окислительно-восстановительные превращения меркаптидов наблюдали при изучении таких белков, как азурин, пластоцианин, аскорбатоксидаза.

Электронтранспортный белок — цитохром с, в состав которого практически не входят серусодержащие аминокислоты, восстанавливаются на амальгаме золота при потенциале на 0,5 В отрицательнее его редокс-потенциала. Полученные зависимости электровосстановления цитохрома с от концентрации белка в растворе, времени адсорбции, потенциала адсорбции и температуры позволили предложить механизм восстановления протеина. Медленной стадией процесса является перенос электрона. Замедленный перенос электрона, а также перенапряжение восстановления обусловлены наличием прослойки денатурированного белка. Толщина денатурированного слоя составляет 7 — 9 Å /1/ и при глубине залегания активного центра цитохрома с 12 Å расстояние, на которое переносится электрон, состав-

ляет около 20 \AA , при котором возможно торможение эффективности переноса. Энергия активации процесса невелика ($9,3\text{--}11,7 \text{ кДж/моль}$) и свидетельствует о незначительной реорганизации в активном центре белка в процессе его восстановления.

На платине и золоте исследована адсорбция пероксидазы. Фермент прочно адсорбируется на металлах в широкой области потенциалов, однако электроды с адсорбированной пероксидазой не обладают ферментативной активностью. Наиболее вероятной причиной этого является сильное адсорбционное взаимодействие металлических электродов с поверхностью белковой глобулы, приводящее к денатурации фермента.

Наиболее благоприятными для адсорбции белков являются углеродные материалы и оксиды. Биополимеры прочно адсорбируются на этих типах электродных материалов, окисляются и восстанавливаются при потенциалах, близких к редокс-потенциалам, а ферменты сохраняют высокую каталитическую активность и участвуют в переносе электронов с электрода на субстрат. Количество адсорбированного белка увеличивается при адсорбции на окисленной поверхности углеродного материала, поскольку аминокислотные группы на поверхности белковой глобулы взаимодействуют с кислородсодержащими группами углеродного материала. Существенное влияние на адсорбцию белков оказывают pH и состав раствора. Конформация белковой глобулы, заряд ее поверхности и состояние поверхности электрода изменяются при изменении pH. Это сказывается на электростатическом взаимодействии белков с поверхностью. Состав раствора влияет на конформацию белков из-за способности ряда ионов связываться с заряженными группами на поверхности глобулы, что изменяет конформационную подвижность биополимеров.

Цитохром с, пероксидаза и лакказа, адсорбированные на углеродных материалах, претерпевают окислительно-восстановительные превращения. Цитохром с обратимо окисляется и восстанавливается на пирографитовом электроде при потенциалах, близких к редокс-потенциалу белка, равному $0,25 \text{ В}$ (н.в.э.), что свидетельствует о сохранении им нативных свойств. Зависимости положения потенциалов анодного и катодного максимумов на вольтамперных кривых от скорости наложения потенциала равны между собой и составляют $0,06 \text{ В}$. Поскольку на восстановление цитохрома с расходуется один электрон, это формально указывает на то, что перенос электрона не является медленной стадией. Исследование влияния температуры на редокс-реакции цитохрома с показало, что в области температур от 5 до 15°C

процесс не зависит от температуры, а в интервале температур 15–45°C энергия активации составляет 13 кДж/моль. Низкие значения энергии активации или отсутствие температурной зависимости подтверждают вывод о том, что перенос электрона не является медленной стадией. Наиболее вероятно медленной стадией являются конформационные изменения при переходе из окисленного состояния в восстановленное и наоборот.

В присутствии адсорбированных лакказы и пероксидазы на вольтамперных I, E-кривых наблюдаются анодные и катодные максимумы, свидетельствующие об участии активных центров ферментов в редокс-превращениях. Оценку медленной стадии процесса восстановления лакказы проводили при исследовании реакции катодного восстановления диоксида на электроде с адсорбированной лакказой. На основании кинетических закономерностей реакции и влияния на них таких параметров, как pH раствора, давление молекулярного кислорода, влияние вида и концентрации ингибиторов фермента, а также температуры было показано, что стадия переноса электрона с электрода в активный центр фермента не является медленной. Существенно отметить, что пероксидаза и лакказа в иммобилизованном на углеродных материалах состоянии сохраняют ферментативную активность и участвуют в переносе электронов между электродом и субстратом, как в катодном, так и анодном процессах. Скорость биоэлектрокаталитических реакций зависит от условий адсорбционной иммобилизации, которые включают pH раствора, его состав и состояние поверхности электродного материала.

Л и т е р а т у р а

И. Кузнецов В.А., Шумакович Г.П. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. Т. 10. С. 2282.

СИСТЕМАТИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ДВОЙНОМ СЛОЕ

А.М.Бродский, Л.И.Дайхин

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Экспериментальные данные, полученные для границы металлов с вакуумом, свидетельствуют о том, что адсорбированные атомы образуют упорядоченные структуры, в которых происходят различные фазовые переходы при изменении температуры, степени покрытия и других управляющих параметров. Многие физические характеристики адсорбированных слоев тесно связаны с фазовыми превращениями в них. Они влияют на такие явления, как кинетика поверхностных реакций и адсорбция, процессы переноса к поверхности и диффузия вдоль поверхности, рост пленок и емкостные характеристики. С фазовыми превращениями связаны работа выхода, энергия связи, каталитическая активность и др. В адсорбционных слоях реализуется большое число различных типов фазовых переходов, в том числе переходы порядок-беспорядок, соизмеримый-несоизмеримый кристалл и др.

Для систем на границе твердое тело/вакуум существуют различные экспериментальные методы для структурных исследований поверхности: дифракция медленных электронов, сканирующая туннельная спектроскопия и др. До последнего времени не существовало экспериментальных методов для структурных исследований границы раздела электрод/раствор. Однако методы лазерного температурного скачка /1/, электроотражения и электрорассеяния /2/ показали свою пригодность для изучения фазовых переходов в таких случаях. В результате анализа данных указанных экспериментов уже сейчас есть достаточно убедительные основания считать, что фазовые переходы как первого, так и второго рода могут иметь место на границе металл/электролит.

Мы рассмотрим три различных возможных типа поверхностных фазовых переходов. Во-первых, это фазовые переходы в незамкнутых адсорбционных системах, происходящие при изменении степени заполнения поверхности. Степень заполнения может изменяться из-за варьирования управляющих параметров: температуры, скачка потенциала, концентрации поверхностно-активного вещества в объеме электролита. Характерным примером фазового перехода в таких системах является модель

жестких гексагонов, точно решенная в /3/. Эта модель может использоваться для анализа проблемы многоместной адсорбции /4/. Основной особенностью модели является то, что решетка адсорбционных мест может быть разбита на три эквивалентные подрешетки так, что заполнение любой из подрешеток приводит к плотной упаковке частиц на поверхности. В модели жестких гексагонов происходит фазовый переход второго рода из "жидкой" фазы, когда при малых степенях покрытия все подрешетки заполняются равномерно, в "твердую", когда имеется преимущественное заполнение одной из подрешеток. В других моделях с эквивалентными подрешетками качественный вывод о существовании фазовых переходов не изменится. Может измениться лишь их число, значения критических показателей и тип фазового перехода /4/. Обычно в случае многоместной адсорбции больших молекул используются изотермы Флори-Хаггинса, полученные методом среднего поля. Однако такие изотермы имеют ряд недостатков. Они неправильно описывают область больших заполнений, область вблизи критических точек и, кроме того, оказываются бесполезными при малых заполнениях /4/, где они справедливы, поскольку такие области экспериментально не доступны. Поэтому реальное сопоставление расчетных выражений с экспериментом возможны только в окрестности критических точек.

Во-вторых, следует указать систему с постоянной или почти постоянной концентрацией молекул в поверхностном слое. Наиболее интересной системой подобного рода является слой адсорбированных молекул воды, связанных между собой водородными связями. Электрическое поле, взаимодействуя с дипольными моментами молекул, конкурирует с межмолекулярными взаимодействиями, изменяя равновесную конфигурацию диполей. Если предположить /5/, что при малых полях молекулы воды образуют структуру со средним дипольным моментом, равным нулю, то при больших полях такой порядок будет разрушен. Наиболее убедительная экспериментальная информация, указывающая на то, что в слое воды происходят явления, подобные фазовому переходу второго рода, была получена с помощью метода лазерного температурного скачка /5/. Было обнаружено резкое изменение времени релаксации двойного слоя в узких интервалах потенциала вблизи двух точек. Подобное поведение времени релаксации, а также другие данные, говорят о кооперативном характере перестройки монослоя молекул воды вблизи указанных значений потенциала.

Третья группа фазовых переходов связана с **вызывающим** значительное внимание явлением реконструкции поверхности переходных металлов. Под реконструкцией понимают **изменение** положений поверхностных атомов полубесконечного металла по сравнению с положениями атомов в идеальной объемной кристаллической структуре и переход к объемной структуре при увеличении температуры. Основные вопросы, возникающие при изучении данного явления, состоят в следующем: какова реконструированная структура поверхности, что является движущей силой реконструкции, какого типа переход реализуется при возвращении к объемной структуре. Когда рассматривается граница с электролитом, то в первую очередь возникает вопрос об устойчивости перестроенной грани. Известно /6/, что (5x20) структура грани (100) Pt переходит в (1x1) структуру при контакте с электролитом без приложения потенциала и даже при контакте с чистой водой, т.е. структура (5x20) не устойчива. Структура (2x1) грани (110)Pt / 7/ стабильна в двойнослойной и водородной областях потенциала. Нет пока однозначного мнения об устойчивости структуры (5x20) грани (100) Au. Метод электрорассеяния может быть в принципе использован для обнаружения фазового перехода, связанного с реконструкцией, когда роль управляющего параметра играет скачок потенциала. Следует указать также на перспективы использования сканирующей **туннельной** спектроскопии для исследования фазовых переходов в электрохимических системах.

Л и т е р а т у р а

1. Bendersky V.A., Velichko G.I. //J.Electroanal.Chem. 1982. V. 140. P. 1.
2. Funtikov A.M., Sigalaev S.K., Kazarinov V.E. //Electrodynamics and Quantum Phenomena at Interface. Tbilisi: Izd. AN GSSR. 1984. P. 276.
3. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир. 1985.
4. Бродский А.М., Дайхин Л.И. //Электрохимия. 1987. Т.23. С.769.
5. Бендерский В.А., Бродский А.М., Величко Г.И., Дайхин Л.И. //Электрохимия. 1987. Т.23. С.435.
6. Wagner F., Ross P.N. //Surf.Sci. 1985. V. 160. P. 305.
7. Homa A.S., Yeager E., Cahan B.D. // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 31. P. 181.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА В ВОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ С ДОБАВКАМИ АМИНОКИСЛОТ

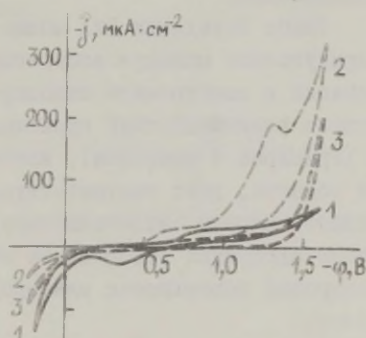
Т.П.Булат, С.Н.Кравченко, И.С.Вакарова

Одесский государственный университет
им. И.И.Мечникова

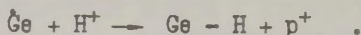
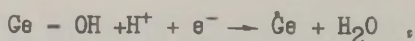
Существенные данные в области изучения электрофизических свойств поверхности полупроводника получены с помощью электрохимических методов исследования. Граница раздела полупроводник-электролит содержит потенциальный барьер, препятствующий протеканию тока. Накопление зарядов по обе стороны границы ограничено токами утечки, т.е. электрохимическими реакциями, протекающими с участием носителей тока. Скорость этих реакций существенно зависит от состава электролита, от наличия в нем молекул и ионов, способных адсорбироваться на поверхности полупроводникового электрода и участвовать в процессах электронного обмена с поверхностью полупроводника [1].

В настоящей работе исследуется влияние добавок в электролит различных аминокислот на электрохимические процессы в системе германий-0,1 М раствор хлористого калия с помощью измерения вольтамперных характеристик (ВАХ).

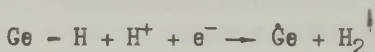
Рис. Вольтамперные характеристики системы Ge-водный электролит. 1 - в исходном 0,1 М растворе KCl; 2 - с добавкой 0,01 М аспарагиновой кислоты; 3 - с добавкой 0,01 М гистидина.



На рисунке показана ВАХ системы германий-0,1 М раствор KCl. Отклонение от тафелевской кривой - небольшая ступенька в катодной области связана, очевидно, с восстановлением тонкого слоя гидроокиси и переходом к гидричному покрытию поверхности германия согласно реакциям:

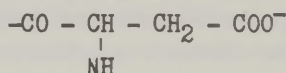


Такой переход происходит в области потенциалов $-0,8 \div -1,6$ В. При более отрицательных потенциалах идет выделение молекулярного водорода:



При обратном ходе потенциала на кривой ВАХ наблюдается пик в анодной области, который связан со ступенькой в катодной области: он появляется только после катодной поляризации при потенциалах $-0,8$ В. Этот факт указывает на то, что данный пик обусловлен десорбцией водорода и обратным переходом гидридного покрытия в гидроксильное, что соответствует данным работы /2/.

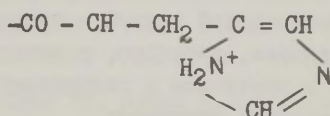
При введении в электролит $0,01$ М аспарагиновой кислоты, имеющей кислотный состав вида:



устанавливается стационарный потенциал $-0,22$ В при $\text{pH}=3,2$. При этом на ВАХ наблюдается возникновение резкого пика в катодной области (см. рис., кривая 2). Пик в анодной области сглаживается.

Такое поведение ВАХ можно объяснить следующим образом: в присутствии молекул аспарагиновой кислоты, имеющей при диссоциации в электролите анионную группу COO^- , за счет адсорбционных взаимодействий происходит образование фазового окисла (примерно 4 монослоя), который, восстанавливаясь в катодной области, дает соответствующий пик. Сглаживание же пика в анодной области свидетельствует, очевидно, о том, что химическая адсорбция водорода на германии затруднена вследствие блокировки поверхности электрода адсорбированными молекулами кислоты.

При введении в раствор $0,01$ М гистидина, имеющего в составе молекулы катионную группу:



стационарный потенциал составлял $-0,44$ В при $\text{pH}=6,1$. На ВАХ

в гистидине (рис., кривая 3) пики в катодной и анодной областях отсутствуют, что свидетельствует о том, что катионы гистидина, адсорбируясь на поверхности германия, препятствуют как ее гидрированию, так и анодному окислению.

При добавлении в электролит аминокислот с нейтральными остатками (лейцин, фенил-аланин и др.) существенных изменений по сравнению с ВАХ в растворе KCl не наблюдается, т.е. молекулы нейтральных аминокислот не оказывают существенного влияния на протекание электрохимических процессов на германии.

Таким образом, полученные данные позволяют выявить значительные различия во влиянии различных аминокислот на кинетику электронно-ионных процессов на поверхности германия, а именно: аминокислоты, имеющие в своем составе анионные группы (аспарагиновая, глутаминовая) активизируют окислительно-восстановительные процессы; аминокислоты с катионной группой (гистидин, лизин, аргинин), напротив, ингибируют их, в то время как нейтральные аминокислоты не оказывают заметного влияния на кинетику электрохимических реакций на германии. Следовательно, электрохимическая активность аминокислот обусловлена их зарядовым состоянием в растворе электролита.

Исследование окислительно-восстановительных процессов на поверхности полупроводника в присутствии биоэлектролита может представлять интерес как для физики поверхности полупроводников, так и для биофизики.

Л и т е р а т у р а

1. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. М.: Наука. 1965.
2. Федорович Ю.В., Фогель В.А. В сб.: Некоторые проблемы физики и химии поверхности полупроводников. М.: Наука. 1972. С. 73.

АВТОМАТИЗИРОВАННОЕ РАБОЧЕЕ МЕСТО ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

И.И.Буренков

Институт химии твердого тела и переработки минерального сырья СО АН СССР

Одним из наиболее перспективных направлений повышения эффективности научных исследований и получения более полных данных о природе исследуемых объектов за возможно короткое время является использование средств автоматизации и вычислительной техники, в частности, автоматизированных на основе ЭВМ рабочих мест экспериментатора (АРМЭ). Весьма привлекательной для создания АРМЭ является персональная ЭВМ "Искра 226" (в дальнейшем ПЭВМ) из-за её оснащённости широкой номенклатурой периферийного оборудования и удобной адаптации к условиям эксперимента. Наличие в составе ПЭВМ набора блоков интерфейсных функциональных (БИФ), в том числе БИФ приборного интерфейса, БИФ цифро-аналогового преобразователя и БИФ аналого-цифрового преобразователя с 32-х канальным коммутатором входных сигналов, позволяет создавать простейшие специализированные АРМЭ, предназначенные для электрохимических исследований и реализующие программным путем ряд распространенных методов, например, импедансометрию в ограниченном диапазоне частот и вольтамперометрию. Возложение функции регулирования режима работы исследуемого объекта (ИО) на ПЭВМ приводит к усложнению программного обеспечения и снижению быстродействия измерительного процесса.

Значительно расширить функциональные возможности АРМЭ и достичь более высокого быстродействия возможно, если возложить на ПЭВМ только функции сбора измерительной информации, первичной обработки полученных данных и кодового управления важнейшими операциями измерительного процесса, такими как выбор пределов измерения искомых параметров, смена вида регулирующего воздействия и др., а операции по преобразованию измеряемых параметров в электрические сигналы и поддержанию заданного измерительного режима на ИО возложить на первичные измерительные преобразователи (ИИ) и устройства кодового управления (УКУ). При реализации таких АРМЭ возможны два

альтернативных направления осуществления кодового управления экспериментом. В первом направлении используется приборный интерфейс и автономное устройство согласования /1/, предназначенное для кодового управления приборами, не отвечающими требованиям приборного интерфейса. Во втором направлении кодовая информация для УКУ воспринимается и хранится в специализированном БИФ кодового управления (БИФКУ). Главными недостатками первого направления является большая аппаратурная избыточность и усложнение программного обеспечения при передаче сигнала кодового управления. Второе направление позволяет увеличить быстродействие управления УКУ в 5 раз.

Для создания АРМЭ, предназначенного для электрохимических исследований, были разработаны кодоуправляемый измеритель параметров электродных процессов Х-206I, выполненный на базе прибора, описанного в /2/ и БИФКУ на 48 разрядов цифрового управления (с возможностью расширения до 96 разрядов), позволяющий управлять прибором Х-206I, а также прецизионным генератором стандартных сигналов ГЗ-110. Созданное АРМЭ позволяет выполнять следующее: регистрировать вольт-амперные характеристики исследуемого объекта с широким интервалом скоростей разверток по току или потенциалу; регистрировать семейства импеданс-вольт-амперных характеристик исследуемых объектов в широком диапазоне частот; регистрировать временные зависимости параметров объекта; производить оперативную обработку полученных данных, представлять их для контроля на экране ПЭВМ и получать твердые копии на мозаичном печатающем устройстве.

Использование АРМЭ позволяет не только интенсифицировать процесс получения экспериментальных данных, но и получать дополнительные качественные преимущества, связанные с сохранностью объекта исследования в течение времени проведения эксперимента, что особенно важно при изучении металлов, активно взаимодействующих с компонентами раствора и примесями.

Л и т е р а т у р а

1. Лебедь Л.Л., Шульман А.А., Сафонов В.П. // Приборы и системы управления. 1986. №8. С. 20-21.
2. Буренков И.И., Новицкий С.П. // Электрохимия. 1985. Т.21. С. 1091-1094.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАЧАЛЬНОГО ЭТАПА
СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ Ag,Au-СПЛАВОВ,
ОБУСЛОВЛЕННЫЕ АДСОРБЦИЕЙ Ag^+ ПРИ НЕДОНАПРЯЖЕНИИ

А.В.Введенский, А.А.Истомин, И.К.Маршаков

Воронежский государственный университет

Селективное растворение серебра из Ag,Au-сплавов в нитратных электролитах при $t > t_1$ с замедлено по сравнению с чистым серебром из-за появления диффузионных ограничений, связанных с подводом атомов серебра к поверхности сплава /1/. Но торможение растворения серебра может быть и на более раннем этапе декристаллизации стадии образования и поверхностной диффузии ад-атома, разрастания пустотного зародыша и т.д.

Кинетическую информацию получали двухимпульсным потенциостатическим методом /2/ в форме кривых спада тока, используя потенциостат ПИ-50. Характер недиффузионных стадий окисления серебра устанавливали сопоставлением экспериментальных i, η -зависимостей, полученных сечением i, t -кривых при разных t ($t_1 + t_{70}$ мс), с теоретически рассчитанными для стадий переноса заряда, поверхностной диффузии ад-атома, замедленного выхода атома из полукристаллического положения, образования и разрастания пустотного зародыша /3/.

Исследуемый электрод - Ag или сплавы ($N_{Au}^0 = 4 + 50$ ат.%) и электрод сравнения (Ag) разделены прокладкой слюды (0,2 мм) и армированы эпоксидной смолой в общую оправку так, чтобы поверхности электродов были расположены в одной плоскости. Электролит: 0,05 М $NaNO_3$ + 0,05 М HNO_3 + 0,001 М $AgNO_3$.

Растворение Ag и Ag,Au-сплавов при перенапряжении η 0,1 + 0,2 В контролируется поверхностной диффузией ад-атомов, а при $\eta = 0,03 + 0,08$ В - образованием и разрастанием пустотного зародыша. Стадия переноса заряда остается равновесной. Золото тормозит протекание гетерогенных стадий растворения серебра из сплава. Так, свободная граничная энергия атомной ступени γ , работа образования зародыша W и число атомов n в пустотном зародыше критического размера, полученные при $\eta = 0,03$ В, увеличиваются с ростом N_{Au}^0 вплоть до 30 ат.% (табл.). Эффективный ток обмена стадии поверхностной диффузии i_0 при этом убывает. Коэффициент переноса α , являющийся параметром и процесса поверхностной диффузии, меняется незначительно.

Таблица

Параметры декристаллизации серебра

| Состав | | $\Gamma \cdot 10^{11}$, Дж/м | $w \cdot 10^{20}$, Дж/моль | n | i_0 , мА/см ² | | | α |
|------------|-----|----------------------------------|--------------------------------|------------|----------------------------|-------|--------|-----------------|
| | | | | | 1 мс | 20 мс | 170 мс | |
| N_{Au} | 0 | $1,76 \pm 0,10$ | $1,66 \pm 0,16$ | 3 ± 1 | 2,88 | 2,00 | 1,45 | $0,45 \pm 0,05$ |
| | 4 | $1,64 \pm 0,22$ | $1,46 \pm 0,37$ | 3 ± 1 | 2,63 | 1,70 | 1,00 | $0,48 \pm 0,04$ |
| | 15 | $2,04 \pm 0,50$ | $2,33 \pm 0,95$ | 5 ± 2 | 1,66 | 0,54 | 0,17 | $0,49 \pm 0,08$ |
| | 30 | $2,29 \pm 0,31$ | $2,83 \pm 0,71$ | 6 ± 2 | 1,30 | 0,41 | 0,12 | $0,52 \pm 0,14$ |
| | 40 | $1,78 \pm 0,09$ | $1,70 \pm 0,15$ | 4 ± 1 | 0,72 | 0,08 | 0,04 | $0,62 \pm 0,15$ |
| | 50 | $1,86 \pm 0,35$ | $1,85 \pm 0,61$ | 4 ± 2 | 1,12 | 0,13 | 0,06 | $0,62 \pm 0,19$ |
| | 100 | $1,84 \pm 0,13$ | $1,82 \pm 0,25$ | 4 ± 1 | 0,85 | 0,07 | 0,03 | $0,66 \pm 0,18$ |
| N_{Au}^B | 30 | $2,29 \pm 0,14$ | $2,83 \pm 0,31$ | 6 ± 1 | 1,40 | 0,71 | 0,21 | $0,55 \pm 0,03$ |
| | 40 | $2,93 \pm 0,33$ | $4,62 \pm 0,96$ | 9 ± 2 | 1,30 | 0,56 | 0,23 | $0,56 \pm 0,04$ |
| | 50 | $3,99 \pm 0,82$ | $8,53 \pm 3,10$ | 18 ± 6 | 0,74 | 0,32 | 0,14 | $0,65 \pm 0,08$ |

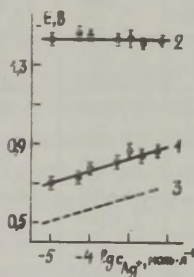
При дальнейшем увеличении N_{Au}^0 и переходе к золоту величины γ , w и n снижаются до значений, характерных для серебра. Последнее может быть связано с адсорбцией при недонапряжении ионов Ag^+ , сопровождаемой образованием монослоев серебра. Адсорбционные явления в системе Ag^+/Au хорошо изучены [4/], но для системы $Ag^+/Ag-Au$ соответствующие данные отсутствуют.

Роль адсорбции Ag^+ выявили в экспериментах со сплавом $Ag15Au$. Его поверхность в ходе предварительной анодной потенциостатической поляризации (100 с) обогащали золотом до уровня $N_{Au}^B = 30, 40$ и 50 ат.%. Импульсную поляризацию вели вслед за анодным растворением, полагая, что адсорбционные слои уже стравлены. Результаты свидетельствуют о появлении прогрессирующих затруднений в образовании и разрастании пустотного зародыша по мере накопления золота на поверхности сплава (см. табл.). Заметных изменений в i_0 не наблюдали.

Хронопотенциометрические измерения, выполненные с золотым электродом в растворах с различной концентрацией Ag^+ подтверждают, что в ходе предполяризации удается стравить ад-

сорбированное серебро, электросорбционная валентность которого близка к единице. Если в обесточенном состоянии наблюдается псевдонернстовская зависимость $E_{Ag^+/Au} - \lg c_{Ag^+}$ с наклоном 0,065 В, то под током потенциал золота не зависит от концентрации ионов серебра (рис.). Степень заполнения поверхности золота серебром снижается при этом с 0,67I до 0,002.

Рис. Потенциал золотого (1,2) и серебряного электродов (3) в обесточенном состоянии (1,3) и спустя 30 с после включения анодного тока $I_{2,5} \text{ мкА/см}^2$ (2).



Таким образом, адсорбция Ag^+ на сплавах системы $Ag-Au$, содержащих более 30 ат.% золота, искажает результаты исследований кинетики недиффузионных стадий селективного окисления серебра. Методом потенциостатических импульсов удается элиминировать влияние адсорбционных процессов и установить, что рост поверхностной концентрации золота тормозит как образование пустотного зародыша, так и поверхностную диффузию ад-атомов серебра. Это может быть обусловлено увеличением энергии взаимодействия атомов $Ag-Au$ по сравнению с $Ag-Au$, что характерно для твердых растворов с отрицательными отклонениями от закона Рауля.

Л и т е р а т у р а

1. Вязовикина Н.В., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1979. Т. 15, № 6. С. 656.
2. Dévay I., Szvitacs I., Mészáros L. // Acta Chim. Acad. Sci. hung. 1982. V. 109. P. 331.
3. Armstrong R.D., Dickinson T., Willis P.M. // J. Electroanal. Chem. 1974. V. 57. P. 231.
4. Swathirayan S., Bruckenstein S. // Electrochim. Acta. 1983. V. 28. P. 856.

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ АДСОРБЦИИ РАСТВОРИТЕЛЯ
И ИНГИБИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ
ИОНИЗАЦИИ СТАЛИ

В.И. Витдорович

Тамбовский государственный педагогический институт

Из фундаментальных представлений о роли растворителя в ионизации металлов /1/ и формальной теории действия ингибиторов /2/ следует, что

— растворитель принимает непосредственное участие в ионизации металла;

— ПАВ адсорбируются растворяющимся металлом. Если энергия связи адсорбат-адсорбент велика, а адсорбат-объем раствора мала, ПАВ выступают в роли ингибитора. При обратном соотношении энергий наблюдается стимулирующее действие добавок.

Первое положение имеет смысл лишь в случае сольвофильных металлов, второе носит более общий характер. Примем, что в случае сольвофильных металлов их первой квазиравновесной стадией ионизации является адсорбция молекул растворителя (МР). Из энергетических соображений, определяющих состояние адсорбированных МР применительно, по крайней мере, к кислым водным и спиртовым растворам, можно выделить три типа адсорбционных центров:

1. Низкие ΔG_{ads} . В результате адсорбции МР не претерпевают структурных изменений, происходит лишь перераспределение электронной плотности внутри молекулы.

2. Средние ΔG_{ads} . Хемосорбция МР носит диссоциативный характер. Ионное произведение адсорбированного растворителя может быть существенно выше такового в объеме раствора.

3. Высокие ΔG_{ads} . Наблюдается необратимая хемосорбция МР, сопровождаемая их деструкцией по С-С-, С-Н- и Н-О-связям. Если в составе МР есть атомы или фрагменты, способные взять на себя функции окислителя, возможен процесс



R_1 — углеводородный радикал или адсорбированный атомарный водород.

Указанные случаи представляют собой различные варианты единого процесса, их принципиальное различие лишь в том, что

низкие и средние ΔG_{ads}^0 МР ведут к электрохимической ионизации металла. В третьем случае процесс носит химический характер, т.е. ионизация металла не связана с переносом заряда, а скорость процесса не зависит от потенциала (Е) электрода. Такая картина реализуется на железе, углеродистой Ст.3 и нержавеющей 12Х18Н10Т сталях в хлористоводородных водных и спиртовых (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) растворах.

Ионизация сольвофильных металлов, очевидно, может протекать и без непосредственного участия МР. Однако такой механизм приводит к большому возрастанию энергии активации и пренебрежимо малой скорости процесса. Напротив, ионизация сольвофобных металлов протекает без участия МР. Экспериментально подобный характер процесса может быть установлен методом смешанного растворителя.

На сольвофильных и сольвофобных металлах условия адсорбции ингибиторов существенно различны. В первом случае возникает конкуренция между МР и ингибитором или его фрагментами, во втором — условия адсорбции замедлителя существенно облегчены. Соотношение изменения свободной энергии адсорбции МР и ингибиторов анодного действия или их фрагментов определяется активностью адсорбционных центров (АЦ). Наличие энергетической неоднородности АЦ обуславливает малую информативность оценки общей степени заполнения ингибитором поверхности металла. Пусть Θ_1 , Θ_2 и Θ_3 — степени заполнения активных центров соответственно в интервалах малых, средних и высоких ΔG_{ads}^0 . Тогда суммарная степень заполнения Θ_{Σ} равна

$$\Theta_{\Sigma} = \Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3.$$

Следовательно, Θ_1 может быть близка к максимальному заполнению, при $\Theta_1 < \Theta_{\Sigma}$, т.е. $\Theta_1 \ll (\Theta_2 + \Theta_3)$.

Рассмотрим ряд частных случаев.

1. Ингибитор вытесняет МР с АЦ, характеризующихся малой ΔG_{ads}^0 , а ионизация металла протекает с $(d\lg i/d\lg c_{\text{H}^+})_{c_{\text{H}^+} \rightarrow 0} < 0$, т.е. преимущественно с АЦ со средней ΔG_{ads}^0 . Защитная способность такого замедлителя будет низкой, независимо от механизма его действия. Переход от одного растворителя к другому с близкими ΔG_{ads}^0 или к смешанному растворителю на их основе не изменит защитной эффективности ингибитора. Кроме того, такой замедлитель будет подавлять только электрохимическую коррозию металла.

2. Ингибитор способен вытеснить растворитель с АЦ, характеризующихся средней или низкой и средней ΔG_{ads}^0 , а анод-

ный процесс по-прежнему характеризуется $(d\lg i/d\lg c_{H^+})_{c_{j,E}} < 0$

Защитная способность такого замедлителя будет существенной, он тормозит вновь только электрохимическую ионизацию металла. Определяющее значение имеет не Θ_z , а Θ_2 . Максимальный защитный эффект достигается, очевидно, при $\Theta_2 \rightarrow \Theta_2^{\max}$. По нашим данным, например, в водных и этиленгликолевых растворах HCl на сталях 12Х18Н10Т и Ст.3 $\Theta_2 \gg \Theta_1$ и $\Theta_2 \gg \Theta_3$ и, следовательно, Θ_2 и Θ_z близки. Подобное заключение основано на оценке интервала концентраций ингибитора, вызывающих нарастание защитного эффекта с увеличением c_{ing} и соответствующих величин Θ_z , полученных из емкостных измерений. Защитный эффект замедлителя практически не будет изменяться со сменой растворителя при $|\Delta G_{ads}^{ing}| \gg |\Delta G_{ads}^{solv}|$

Если разности $|\Delta G_{ads}^{solv1} - \Delta G_{ads}^{solv2}|$ и $|\Delta G_{ads}^{ing} - \Delta G_{ads}^{solv1}|$ невелики, то замена растворителя может существенно менять эффективность ингибитора.

3. Ингибитор способен вытеснять растворитель лишь о АЦ, характеризующихся высокой ΔG_{ads} . Последнее приведет к прекращению деструкции хемосорбированных МР и замедляться будет исключительно ионизация по химическому механизму. Определяющее значение имеет величина Θ_3 , которая часто даже вблизи Θ_3^{\max} включает незначительную долю АЦ, определяющих приближение Θ_z к 1. Например, в водных и этиленгликолевых растворах HCl на стали 12Х18Н10Т малые концентрации ПКУ-М (2-10 мг/л) тормозят лишь химическое растворение. Рост c_{ing} в 100 раз, напротив, слабо оказывается на изменении кинетики химического растворения и эффективно замедляет электрохимический процесс. Примером преимущественного вытеснения ингибитором растворителя с АЦ, определяющих химическое растворение металла, является действие пропаргилового спирта на стали Ст.3 в метанольных растворах HCl.

Л и т е р а т у р а

1. Колотыркин Я.М. // Успехи химии. 1962. Т. 31. С.322.
2. Антропов Л.И. // Защита металлов. 1977. Т. 13. С. 387.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ (ИСПТ) ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ДИЭЛЕКТРИК/РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

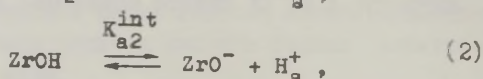
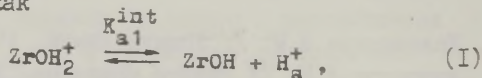
Ю.Г.Власов, А.В.Братов, Ю.А.Тарантов

Ленинградский государственный университет им. А.А.Жданова,
 Научно-исследовательский институт химии

Одним из основных параметров границы раздела твердое тело/раствор электролита является величина межфазного потенциала. Для твердых тел, обладающих заметной проводимостью, изменение этой величины можно измерить непосредственно относительно соответствующего электрода сравнения. В случае диэлектрических материалов прямыми методами определить данную разность потенциалов не удается. Принцип действия ИСПТ /1/, основанный на эффекте поля в полупроводнике, позволяет по изменению тока стока полевого транзистора получить зависимость изменения потенциала на границе раздела пленка диэлектрика/раствор электролита от состава раствора.

В настоящей работе на примере границы раздела ZrO_2 /раствор электролита проводится сопоставление экспериментальных данных, полученных на рН-чувствительных ИСПТ с пленкой ZrO_2 , с рассчитанной по моделям, основанным на теории поверхностных связывающих центров, зависимостью поверхностного потенциала ψ_0 от состава раствора электролита.

На рисунке приведена экспериментальная зависимость выходного сигнала рН-ИСПТ с аморфной пленкой ZrO_2 от величины рН раствора. Зависимость линейна в исследованном диапазоне рН (I,6-II) с углом наклона 55 мВ/рН. Оценку зависимости ψ_0 -рН для границы раздела диэлектрик/электролит обычно проводят на основе данных, полученных методами коллоидной химии /2/. При этом предполагается, что основной зарядо- и потенциалопределяющей реакцией является обмен протонов между раствором и поверхностным амфотерным центром $M-OH$. В случае ZrO_2 этот процесс может быть описан как

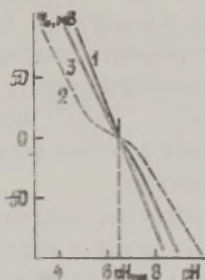


где поверхностная концентрация протонов $[H_g^+]$ связана с объемной концентрацией $[H^+]$ в растворе через уравнение Больцмана

$$[H_3^+] = [H^+] \exp(-q \psi_0 / kT), \quad (3)$$

где q - элементарный заряд, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, ψ_0 - поверхностный потенциал оксида. Расчет зависимости ψ_0 -рН проводился по двум моделям, основанным на теории поверхностных связывающих центров, с использованием моделей двойного электрического слоя по Грэму и по Штерну. Результаты расчетов зависимости ψ_0 -рН, проведенные по модели Дэвиса, Джеймса и Леки /2/ с использованием данных о зависимости поверхностного заряда оксида от состава раствора /3/ и параметров границы раздела ZrO_2 /электролит, определенных из адсорбционных характеристик порошков /3/, как это следует из рисунка, не дают удовлетворительного соответствия с экспериментальными данными, полученными на ИСПТ.

Рис. Зависимость поверхностного потенциала границы раздела оксид циркония/раствор электролита от величины рН раствора. 1 - эксперимент (ИСПТ); 2 - расчет по модели 1; 3 - расчет по модели 2 (формула (4)).



Использование модели границы раздела оксид/раствор электролита, основанный на теории Штерна, позволяет получить аналитическое выражение, связывающее ψ_0 и рН раствора /5/

$$2,303(pH_{\text{ТНС}} - pH) = q \psi_0 / kT + \operatorname{arcsinh}(q \psi_0 / \beta kT), \quad (4)$$

где величина β определяется как

$$\beta = (2q^2 N_s / kT \epsilon_{\text{дэс}}) (K_{a1}^{\text{int}} / K_{a2}^{\text{int}})^{1/2}$$

Здесь N_s - плотность поверхностных центров K_{a1}^{int} , способных принимать участие в процессах обмена протонами, K_{a1}^{int} и K_{a2}^{int} - истинные константы диссоциации реакций (1) и (2), $\epsilon_{\text{дэс}}$ - емкость двойного электрического слоя.

Использование величин N_s , K_{a1}^{int} и K_{a2}^{int} , оптимальным образом описывающих адсорбционные характеристики порошка ZrO_2 /3/, дает величину $\beta = 3,1$. Рассчитанная по уравнению (4) для данного значения β зависимость ψ_0 -рН, приведенная на рисунке, близка к линейной с углом наклона ~ 45 мВ/рН, однако не совпадает с экспериментальной рН-функцией (55 мВ/рН).

Причиной указанных различий может служить несоответствие измеряемой величины ψ_0 модельной величине поверхностного потенциала. Однако, низкая пористость, высокая химическая стойкость и малая склонность к гидратации используемых в рН-ИСПТ оксидных пленок, а также результаты проведенных электрохимических экспериментов позволяют предположить, что дополнительного зависящего от величины рН раствора изменения потенциала в объеме пленки оксида не происходит. По-видимому, различия в экспериментальных и теоретически рассчитанных данных обусловлены неполным соответствием используемых моделей двойного электрического слоя и представлений о процессах заряжения оксидов реальному состоянию границы раздела оксид/раствор электролита. Более того, в рамках указанных моделей на величину поверхностного потенциала должны оказывать влияния процессы адсорбции и изменение ионной силы раствора /2/. Однако эксперименты показали, что рН-ИСПТ с пленкой ZrO_2 не проявляет чувствительности к присутствию в растворе ионов K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ ($1-10^{-3}$ моль/л), а также склонных к адсорбции на оксидах анионов фосфорной и борной кислот и катионов тетрабутиламмония.

Таким образом, полученные данные показывают, что использованные в расчетах и широко применяющиеся на практике модели зарядо- и потенциалобразования на границе раздела оксид/раствор электролита не позволяют в полной мере описать имеющиеся экспериментальные данные.

Л и т е р а т у р а

1. Власов Ю.Г., Братов А.В. // Ж. прикл. химии. 1987. Т. 60. С. 755.
2. Davis J., James R., Leckie J. // J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 63. P. 480.
3. Шубин В.Е. Химия и физика твердого тела. Л., 1983. Ч. 2. С.2. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы, № II75XII-Д83.
4. Bousse L., Bergveld P. // IEEE Trans. Electr. Dev. 1983. V. 30. P. 1263.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ МОНО-, ДИ- И ПОЛИАМИНОВ НА ВИСМУТОВОМ И ЖЕЛЕЗНОМ ЭЛЕКТРОДАХ

Б.Ф.Волошин, В.С.Скопенко, Л.А.Мазалевская,
Л.М.Минухина, А.К.Шейнкман

Днепропетровский инженерно-строительный институт

Нами разработаны ингибиторы марки "Д" на основе аминов и проведены исследования методом вакуум-нагрева на приборе Байкова наводороживания, которым сопровождается коррозия, железа "Армко" после 40 минут травления в 1 М H_2SO_4 .

Методом измерения импеданса границы металл-электролит на мостах Р-568 и Р-502I изучена адсорбция моно-, ди- и полиаминов в идентичных условиях (In Na_2SO_4 , $t=20^\circ C$, частота переменного тока 1000 Гц) на торце скола висмутового цилиндра, заключенного в стеклянный капилляр, и торце электрода из железа зонной плавки, запрессованного в тефлон.

Адсорбционное поведение молекул поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) оценивали путем обработки С-φ кривых с помощью "обобщенного уравнения поверхностного слоя" Б.В.Дамаскина /1/, углубленного в работах У.В.Пальма, В.Э.Паста /2/. Стандартную свободную энергию адсорбции органических веществ ($-ΔG_0^0$) определяли, как и в работах /3, 4, 5/.

Таблица

Адсорбционные параметры и наводороживающая
способность моно-, ди- и полиаминов

| Шифр соедине- ний | висмут | | | | железо | | | |
|-------------------------|--------|------------------------|-----------|-------------|--------|------------------------|-------------|---|
| | a_0 | C_1 | φ | $-ΔG_0^0$ | a_0 | C_1 | $-ΔG_0^0$ | γ , см ³ /100 г металла |
| | | мкФ см ² | В | кДж моль | | мкФ см ² | кДж моль | |
| БА | 1,31 | 5,6 | 0,43 | 17,2 | 1,33 | 6,2 | 19,7 | 0,45 |
| ГА | 1,37 | 5,3 | 0,40 | 20,1 | 1,35 | 6,1 | 23,2 | 0,18 |
| СА | 1,47 | 5,0 | 0,35 | 22,2 | 1,41 | 5,9 | 25,9 | 0,10 |
| ДА | 1,65 | 4,3 | 0,32 | 23,8 | 1,60 | 5,6 | 27,2 | 0,08 |
| ЭТДА | 1,46 | 5,2 | 0,37 | 20,5 | 1,32 | 10,2 | 23,4 | 0,20 |
| ГМДА | 1,48 | 4,9 | 0,34 | 21,7 | 1,39 | 9,4 | 25,6 | 0,14 |
| ДЭТА | 1,38 | 4,7 | 0,32 | 22,2 | 1,34 | 9,6 | 26,3 | 0,16 |
| ТЭТА | 1,52 | 4,5 | 0,30 | 23,4 | 1,47 | 9,3 | 27,6 | 0,10 |
| ТЭПА | 1,64 | 4,2 | 0,26 | 24,3 | 1,59 | 8,2 | 28,5 | 0,07 |

Примечание: I. Объекты исследования: БА-бутиламин, ГА-гексиламин, ОА - октиламин, ДА-дециламин, ЭТДА-этилендиамин, ГМДА-гексаметилендиамин, ДЭТА-диэтилентриамин, ТЭТА -триэтилентетрамин, ТЭПА-тетраэтиленпентамин.

2. Количество поглощенного водорода (V) при травлении без ПАОВ составляло $4,5 \text{ см}^3$ на 100 г металла. Данные по наводороживанию получены при концентрации ПАОВ 0,25 моль/л.

В результате исследования установлено, что адсорбция изученных ПАОВ в первом приближении подчиняется изотерме и модели поверхностного слоя А.Н.Фрумкина при положительном значении параметра межмолекулярного взаимодействия ($a > 0$).

Исследованные ПАОВ существуют в кислых растворах в виде катионов с положительными зарядами на атомах азота, ориентация которых на поверхности металла зависит от концентрации амина: плоская - при низкой, вертикальная - при высокой. Понижение адсорбционного скачка потенциала коррелирует с переходом от горизонтальной к вертикальной ориентации молекул и увеличением аттракционного взаимодействия. Из таблицы следует, что ингибирующее действие у моно-, ди- и полиаминов увеличивается по мере удлинения углеводородной цепи, причем с увеличением длины неполярного углеводородного радикала переход амина к вертикальной ориентации происходит при меньшей концентрации в растворе. Кривые, количество водорода в металле - концентрация амина, в первом приближении напоминают изотермы адсорбции, что подтверждает адсорбционный механизм ингибирования наводороживания.

Л и т е р а т у р а

1. Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. 1970. Т. 6. С. 1135.
2. Пальм У.В., Паст В.Э., Эрлих Ю.И., Эрлих Т.Э. // Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 1399.
3. Данилов Ф.И., Волошин В.Ф. // Электрохимия. В сб. Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М.: Наука. 1981. С. 45.
4. Данилов Ф.И., Волошин В.Ф. // Электрохимия. В сб. Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М.: Наука. 1981. С. 51.
5. Волошин В.Ф., Скопенко В.С., Тэлль Н.В., Шейнкман А.К., Мазалевская Л.А. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. УИ. Тарту: изд. ТГУ, 1981. С. 54.

ДВОЙНОСЛОЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВНУТРИ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ И НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ МЕМБРАНА/ЭЛЕКТРОД

И.М.Вольфкович, В.М.Мазин, В.В.Элкин

Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

Методом измерения бифуркационных параметров /1,2/ и обычным мостовым методом проведено исследование импеданса ионообменных мембран (ИОМ) МК-40 и МА-41 при разных степенях затопления их водой. Измерения проводились в ртутноконтактной ячейке. Постепенное обезвоживание мембран осуществлялось путем сушки на воздухе, а затем под вакуумом. По ходу обезвоживания мембраны измерялась также ее толщина и проводилось измерение кривых распределения объема и поверхности пор по радиусам методом эталонной порометрии (МЭП) /3,4/. Экспериментальные данные интерпретировались в рамках эквивалентной схемы, включающей соединенные последовательно импедансы мембраны и границы мембрана/электрод. Импеданс мембраны представлялся в виде геометрической емкости, включенной параллельно сопротивлению ИОМ. Параметры эквивалентной схемы рассчитывались при помощи БЭМ "Искра 226.6" с использованием программ оптимизации. Из полученных значений сопротивления и емкости рассчитывались эффективные величины удельной электрической проводимости $\tilde{\kappa}$ и диэлектрической проницаемости $\tilde{\epsilon}$ ИОМ.

Зависимость $\tilde{\kappa}$ от влагосодержания ψ можно разбить на три участка. Для МА-41 на первом участке, при уменьшении ψ с 0,52 до 0,17 см³/г, происходит постепенное уменьшение $\tilde{\kappa}$, связанное, вероятно, с увеличением извилистости пути тока, образованием тупиков и т.п. Толщина ИОМ при этом не меняется, что говорит о постоянстве структуры. Второй участок ψ , от 0,17 до 0,14 см³/г, характеризуется резким уменьшением $\tilde{\kappa}$, обусловленным, вероятно, существенным изменением структуры мембраны, о чем свидетельствует резкое уменьшение ее толщины. Дальнейшее обезвоживание ИОМ, соответствующее осушению микропор с $r \leq 30$ Å, не оказывает заметного влияния на $\tilde{\kappa}$.

Согласно /5/, набухшую ИОМ можно рассматривать как пористое тело, на стенках пор которого расположены заряженные фиксированные ионогенные группы. Отсюда вытекает существование двойного электрического слоя (ДЭС) у поверхности этих пор, заполненных водой или раствором электролита, причем би-

ло показано, что диффузность данного ДЭС очень мала. В общем случае пропитки ИОМ раствором с некоторой равновесной концентрацией c_p можно считать, что $\tilde{\kappa}$ равна сумме параллельных проводимостей — эффективной проводимости $\tilde{\kappa}_v$ раствора с концентрацией c_p , находящегося в объеме пор (исключая приповерхностный слой), и эффективной поверхностной проводимости $\tilde{\kappa}_s$, т.е. эффективной продольной проводимости ДЭС

$$\tilde{\kappa} = \tilde{\kappa}_v + \tilde{\kappa}_s.$$

При пропитке ИОМ водой $\tilde{\kappa}_v = 0$. Это позволяет, применив к зависимости $\tilde{\kappa}$ от q степенное выражение типа Арчи [6], оценить значения удельной поверхностной проводимости K_s , продольной проводимости ДЭС $\kappa_{\text{ДЭС}} = K_s / 2L_{\text{ДЭС}}$ и среднюю объемную концентрацию противоионов в ДЭС $c_{\text{ДЭС}} = Q / 2SL_{\text{ДЭС}}$, где Q — объемная емкость ИОМ, S — ее удельная поверхность (определенная МЭП) и $L_{\text{ДЭС}}$ — толщина слоя Гельмгольца, принята 4 Å.

Таблица

| Тип ИОМ | $Q \cdot 10^3$, г-экв. г ⁻¹ | S , м ² г ⁻¹ | $K_s \cdot 10^7$, ом ⁻¹ | $c_{\text{ДЭС}}$, н | $\kappa_{\text{ДЭС}}$, ом ⁻¹ см ⁻¹ |
|---------|--|---|--|-------------------------|--|
| МА-4I | 2,0 | 110 | 8,0 | 22 | 10 |
| МК-40 | 2,6 | 143 | 3,2 | 23 | 3,7 |

Полученные значения K_s выше максимальных значений, полученных для других материалов (стекло, нейлон, керамика) [7], что объясняется более высокой плотностью поверхностного заряда в ИОМ. Величина $\kappa_{\text{ДЭС}}$ существенно превышает максимальное значение удельной электрической проводимости κ_p растворов соответствующих солей. Учитывая, что значения $c_{\text{ДЭС}}$ для ИОМ в несколько раз больше растворимости Na_2SO_4 , самой близкой по составу к противоиону и фиксированному иону МК-40 соли, а также то, что при больших c_p ($dx_p/dc_p < 0$), можно приблизительно считать, что при $c_p = c_{\text{ДЭС}}$ величины $\kappa_{\text{ДЭС}}$ на 1–2 порядка больше, чем соответствующие значения κ_p . Это можно объяснить отсутствием в ИОМ эффектов взаимного торможения противоположно заряженных ионов при движении их в противоположных направлениях, так как проводимость в ИОМ практиче-

ски монополярна — за счет противоионов.

Полученные значения эффективной диэлектрической проницаемости ИОМ при больших ϕ очень велики — до 10^5 . Этот эффект, возможно, объясняется существованием своеобразного диполя противоион — фиксированный ион, длина которого, учитывая гидратные оболочки обоих ионов, достаточно велика — 10–15 Å. Оценка ϵ по величине емкости двойного слоя на границе мембрана/электрод дает близкие по порядку величины значения. В процессе сушки ϵ уменьшается, что, вероятно, обусловлено увеличением доли объема, занимаемого неполярным полимером.

Л и т е р а т у р а

1. Хозяинова Н.С., Елкин В.В., Черненко А.А. // Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 1636.
2. Елкин В.В., Хозяинова Н.С. // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 1386.
3. Вольфкович Ю.М., Лукин В.К., Ванюлин А.Н., Икольников Е.И., Блинов И.А. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 656.
4. Кононанико Н.А., Барезина Н.П., Вольфкович Ю.М., Икольников Е.И., Блинов И.А. // Ж. прикл. химии. 1985. Т. 58. С. 2199.
5. Вольфкович Ю.М. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 665.
6. Чизмадзев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков В.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука. 1972.
7. Григоров О.Н. Электрохимические явления. М.: Изд. ИГУ. 1973. С. 104.

ЭКСИТОННЫЕ РЕАКЦИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

П.С.Воронцов, Е.И.Григорьев, Л.И.Трахтенберг

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Значительный интерес вызывает изучение особенностей переноса энергии при наличии границы раздела сред. Известны /1/ процессы переноса энергии при взаимодействии электронно-возбужденных атомов и молекул (синглетный кислород, метастабильные атомы инертных газов и др.) газовой фазы с поверхностью твердого тела (диэлектрики, полупроводники, металлы). В /2,3/ показано, что при столкновении метастабильных атомов ксенона с поверхностью твердого ксенона происходит передача энергии метастабильного атома ксенона твердому телу и образуются триплетные экситоны ксенона, которые мигрируют вглубь кристалла.

Процессы переноса и время жизни экситонов сильно зависят от структуры приповерхностного слоя молекулярного кристалла и от природы граничащей с ней среды. Известны /4/ процессы тушения и диссоциации экситонов на границе молекулярный кристалл/металл, ответственные за уменьшение времени жизни экситонов. Возможно также притяжение экситонов к границе раздела, что приводит к увеличению концентрации экситонов около границы.

Кроме перечисленных выше процессов может происходить модификация поверхности диэлектрика в результате взаимодействия экситонов с адсорбированными молекулами.

В настоящей работе изучалась диссоциация гидроксильных групп аэросила и адсорбированных молекул воды (77°K) при взаимодействии их с триплетными когерентными экситонами ксенона и при облучении поверхности. О диссоциации судили по образованию парамагнитных центров аэросила и стабилизированных атомов водорода. Концентрация атомов водорода измерялась методом ЭПР. Генерация экситонов осуществлялась при столкновении метастабильных атомов ксенона с поверхностью твердого ксенона. Толщина пленки ксенона в наших экспериментах не превышала длины свободного пробега экситонов.

В опытах использовались силикатель КСК-2 и аэросил А-175. Адсорбенты прокаливались в токе кислорода при 500°С для удаления органических примесей, затем при 300°С в насыщенных парах воды проводилась регидратация поверхности. Образцы ва-

куумировались безмаслянными (магниторазрядным и цеолитными) насосами. Различная степень гидратации поверхности достигалась прогревом в течении часа под откачкой. Дейтерирование поверхности достигалось при выдерживании силикагеля в насыщенных парах D_2O при комнатной температуре.

В результате проведенных экспериментов оказалось, что при взаимодействии триплетных экситонов ксенона с поверхностью силикагеля при 77K образуются и стабилизируются атомы водорода. Это показывает, что помимо указанных выше каналов дезактивации экситонов существует также химический канал гибели экситонов.

При повышении температуры прогрева поверхности концентрация атомов водорода, образующихся в результате взаимодействия экситонов с поверхностью силикагеля, монотонно уменьшается и при 200°C атомы водорода уже не наблюдались. При взаимодействии триплетных экситонов ксенона с поверхностью силикагеля атомы водорода образуются в результате диссоциации адсорбированных молекул воды. Этот вывод подтверждается тем, что при 200°C с поверхности силикагеля десорбируются молекулы воды, тогда как гидроксильный покров остается неизменным.

В настоящее время трудно определить роль электронной системы силикагеля при образовании атомов водорода (дейтерия) в наших экспериментах. Возможно, что адсорбированные молекулы воды являются центрами захвата экситонов и тогда влияние подложки сводится к возмущению электронной структуры адсорбированной молекулы и к участию в процессах диссипации энергии возбужденной молекулы. С другой стороны, силикагель является неупорядоченной системой и обладает, по-видимому, квазинепрерывным спектром состояний в запрещенной зоне. В этом случае энергия экситона поглощается твердым телом и в дальнейшем передается адсорбированной молекуле.

При облучении силикагеля образование атомов водорода (дейтерия) происходит в результате диссоциации поверхностных $OH(OD)$ -групп. Поведение радиационного выхода атомов водорода (дейтерия) от температуры предварительного прогрева поверхности антибатно поведению концентрации водорода (дейтерия), образованного при взаимодействии экситонов ксенона с поверхностью силикагеля. В этом случае максимальный выход атомов водорода достигается при температурах прогрева поверхности 200 и 500°C. Причем подобное поведение показывает как радиационный выход атомов водорода (дейтерия), так и радиационный выход парамагнитных центров силикагеля.

Полученные результаты можно объяснить экситонным механизмом распада гидроксильных групп, т.е. захватом экситонов SiO_2 (~ 8 эВ) на уровне ОН-групп ($\sim 1,3$ эВ выше края валентной зоны). Первый максимум кривой объясняется тем, что при 200°C освобождаются центры рекомбинации неравновесных носителей зарядов, блокированные адсорбированными молекулами воды. Второй максимум соответствует созданию рекомбинационных центров за счет примесей металлов, диффундирующих к поверхности. Подобная интерпретация подтверждается измерениями скорости поверхностной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Кроме того, нами наблюдалось уменьшение выхода атомов водорода при блокировке рекомбинационных центров адсорбированным хлорбензолом и увеличение выхода атомов водорода при создании рекомбинационных центров за счет адсорбции атомов цинка. Безызлучательный перенос энергии с рекомбинационного уровня на уровень ОН не может обеспечить эффективный распад ОН-групп, так как на расстоянии взаимодействия от центра рекомбинации число групп незначительно (концентрация центров рекомбинации $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$). Экситонный механизм переноса энергии позволяет перенос энергии на необходимое расстояние. Модель рекомбинационного центра является предметом дискуссии.

Следовательно, изменение концентрации рекомбинационных центров позволяет изменять концентрацию экситонов в приповерхностном слое.

Наблюдаемый нами изотопный эффект легко объяснить различием в энергии нулевых колебаний H_2O и D_2O . Таким образом показано, что существует химический канал гибели экситонов на поверхности твердого тела. В результате захвата экситонов на поверхностные уровни привитых или адсорбированных молекул происходит их диссоциация.

Л и т е р а т у р а

1. Мясников И.А., Григорьев Е.И., Цивенко В.И. // *Успехи химии*. 1986. Т. 55, С. 161.
2. Григорьев Е.И., Пшежецкий С.Я., Трахтенберг Л.И. // *Химия высоких энергий*. 1985. Т. 19. С. 41.
3. Григорьев Е.И., Куприянов Л.Ю., Мясников И.А., Пшежецкий С.Я., Трахтенберг Л.И. // *Ж. физ. химии*. 1986. Т. 60. С. 775.
4. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука. 1978. 384 С.

АДСОРБЦИЯ ДИПОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОДА

М.А.Воротынец

Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

Анализ закономерностей взаимодействия электронейтральных молекул, находящихся в межфазной области, актуален как в связи с теоретическим описанием адсорбции органических ПАВ, так и при моделировании структуры переходной области как монослоя дипольных молекул у поверхности металла, например, в "молекулярных" моделях плотного слоя. При нахождении суммарных характеристик этих ансамблей адсорбированных молекул в качестве парного потенциала их взаимодействия $U(R)$, как правило, используются выражения, полученные для идеализированной модели границы - контакт среды с эквипотенциальной поверхностью (металла) с однородным локальным диэлектриком (раствором):

$$U_0^{\uparrow\uparrow} \simeq 2l^2/\epsilon R^3; U_0^{\rightarrow\rightarrow} \simeq -24l^2a^2/\epsilon R^5 \text{ при } R \gg a; 1, \quad (I)$$

где знак относится к частицам, дипольные моменты которых перпендикулярны к поверхности металла, а знак $\rightarrow\rightarrow$ - к частицам в "плоской" ориентации, R - расстояние между центрами частиц, которые находятся на равном расстоянии a от поверхности электрода, заряды в концах диполей выбраны равными l , плечо каждого диполя равно l , ϵ - диэлектрическая постоянная растворителя. Согласно этим формулам, взаимодействие между диполями в обеих ориентациях резко спадает при всех расстояниях R , превышающих молекулярные размеры, и пропорционально квадрату дипольного момента ($U_0 \sim l^2$). Для диполей в нормальной ориентации их взаимодействие $U_0^{\uparrow\uparrow}$ не зависит от расстояния до поверхности металла a и того же порядка, что и энергия взаимодействия тех же диполей в объеме диэлектрика:

$$U_{a \rightarrow \infty}^{\uparrow\uparrow} \simeq l^2/\epsilon R^3$$

Выполненное в данной работе исследование вида $U(R)$ показало, что почти все эти результаты идеализированной модели оказываются качественно неприменимыми при описании этой характеристики для реальных электрохимических систем, прежде всего из-за наличия в них тонкой неоднородной прослойки со значительным скачком потенциала (плотного слоя), обусловленной электронными свойствами металла, пространственной структурой полярной жидкости, специфическим взаимодействием дискретных

диполей растворителя с поверхностью электрода.

Для адекватного описания указанных факторов, а также эффектов экранирования полей ионами диффузного слоя, удобно использовать нелокальный диэлектрический формализм, который позволяет провести анализ без обращения к конкретной модели межфазной области, используя только предположения о линейности диэлектрического отклика этой области на поля частиц и малости толщины плотного слоя x_H по сравнению с расстоянием между частицами и толщиной диффузного слоя $L_D(\sigma) = (4\pi C_D(\sigma))^{-1}$: $R \gg x_H$, $L_D(\sigma) \gg x_H$ (C_D - емкость диффузного слоя при заряде электрода σ). Для энергии парного взаимодействия зарядов, находящихся на расстояниях R и от поверхности металла, была выведена формула [1-3]:

$$\Phi(R, a, x) \simeq \Delta(a) \Delta(x) \Phi_H(R); \quad \Delta(a) = L_1(a)/L_H; \quad L_H = (4\pi C_H)^{-1}, \quad (2)$$

где C_H - емкость плотного слоя. Параметр $\Delta(a)$ зависит от положения заряда в межфазной области, возрастая от 0 до 1 при его перемещении из глубины металла к внешней плоскости Гельмгольца, причем вид функции $\Delta(a)$ зависит от распределения диэлектрических свойств в этой области. Сомножитель $\Phi_H(R)$ описывает взаимодействие единичных зарядов, локализованных на внешней плоскости Гельмгольца, и является функцией заряда электрода и концентрации электролита. Характерной чертой является наличие медленно убывающей асимптотики: $\Phi_H(R) \simeq 2/\epsilon R$ (ϵ - объемное значение диэлектрической постоянной растворителя) в широкой области расстояний между зарядами:

$$x_H \ll R \ll \min[\epsilon L_H; L_D(\sigma)].$$

Отсюда следуют выражения для энергии взаимодействия диполей при $R \gg x_H$:

$$U^{\uparrow\uparrow} \simeq [\Delta(a + \frac{1}{2}l) - \Delta(a - \frac{1}{2}l)]^2 \Phi_H(R); \quad U^{\rightarrow\rightarrow} \simeq -l^2 \Delta^2(a) d^2 \Phi_H/dR^2. \quad (3)$$

Как и в модели (I), $U^{\rightarrow\rightarrow} \sim l^2$, тогда как потенциал $U^{\uparrow\uparrow}$ зависит от дипольных моментов частиц более сложным образом, так как функция $\Delta(a)$ может быть далека от линейной даже на масштабе $1 \sim l$ из-за неоднородности диэлектрических свойств по толщине плотного слоя. По этой же причине потенциал $U^{\uparrow\uparrow}$ существенно зависит от расстояния до поверхности a : при фиксированной величине дипольного момента взаимодействие максимально в области наибольшего градиента функции $\Delta(a)$, т.е. минимума эффективной диэлектрической постоянной межфазной области $\epsilon(x) = (\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon^{-1}(x, x') dx')^{-1}$, так как в грубом приближении $U^{\uparrow\uparrow} \sim [\epsilon(a)]^{-2}$. При выходе диполей к внешней плоскости Гельмгольца и далее в

диффузный слой потенциал U^{\rightarrow} монотонно растет ($\Delta(a) \simeq 1$), а $U^{\uparrow\uparrow}$ резко падает из-за роста эффективной диэлектрической постоянной $\varepsilon(a)$ до ее объемного значения ε .

Выражения (3) для $U^{\uparrow\uparrow}$ и U^{\rightarrow} показывают полную неприменимость традиционных формул (1). В частности, в промежуточной области расстояний между диполями $U^{\uparrow\uparrow} \sim \Phi_H(R) \simeq 2/\varepsilon R$, $U^{\rightarrow} \sim R^{-3}$, т.е. потенциалы гораздо больше, чем предсказываются идеализированной моделью границы. Особенно важным является вывод о наличии области медленного спада энергии $U^{\uparrow\uparrow} \sim R^{-1}$, так как он приводит к неожиданным следствиям относительно статистико-механических свойств ансамблей таких частиц /4,5/, определяемых в первую очередь их дальними взаимодействиями.

Этот результат оказывается справедливым не только для диполей в нормальной ориентации, но и для большинства частиц (как заряженных, так и электронейтральных) со сложным распределением зарядов $\rho_1(\vec{R}, x)$ и $\rho_2(\vec{R}, x)$, для которых энергия взаимодействия имеет вид при $R \gg l_1, l_2$:

$$U \simeq (Q_1 - P_{1R} d/dR + \dots)(Q_2 + P_{2R} d/dR + \dots) \Phi_H(R); \quad (4)$$

$$Q_1 = \int \rho_1(\vec{R}, x) \Delta(x) d\vec{R} dx; \quad P_{1R} = (\vec{P}_1 \vec{R})/R; \quad \vec{P}_1 = \int \rho_1(\vec{R}, x) \vec{R} \Delta(x) d\vec{R} dx.$$

где l_1 и l_2 - размеры частиц, вектор \vec{R} соединяет их центры. Вторые ("дипольные") слагаемые в скобках (4) сказываются только при полном или почти полном отсутствии "зарядовых" членов Q_i . Следует подчеркнуть, что величины Q_i отличны от нуля не только для почти всех заряженных частиц (для ионов малого размера $Q_i \simeq z_i e \Delta(a)$, где $z_i e$ - заряд в адсорбированном состоянии), но и для диполей (кроме плоской ориентации), тетраэдрических молекул и других электронейтральных частиц.

Л и т е р а т у р а

1. Воротынцев М.А., Корнышев А.А. // Ж. эксперим. теор. физ. 1980. Т. 78. С. 1008.
2. Воротынцев М.А. // Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 1350.
3. Воротынцев М.А., Изотов В.Ю., Корнышев А.А. // Поверхность. физика, химия, механика. 1983. № 7. С. 97.
4. Воротынцев М.А., Иванов С.Н. // Ж. эксперим. теор. физ. 1985. Т. 88. С. 1729.
5. Воротынцев М.А. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 354.

СТРУКТУРА ДВОЙНОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ ДИЭЛЕКТРИК / РАСТВОР

М.А.Воротынцева, С.Н.Иванов

Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

Структура двойного слоя на границе раздела диэлектрик / раствор электролита является предметом пристального внимания электрохимиков как ввиду фундаментальности этого понятия для многих разделов электрохимии, физической химии и биофизики, так и в связи с большой практической значимостью явлений на таких границах раздела фаз, как всевозможные контакты растворов электролитов и поверхностей биологических и полимерных мембран, коллоидных частиц, твердых диэлектриков, непроводящих твердых адсорбентов с ионогенными группами, на границах раздела несмешивающихся жидкостей и т.д.

Двойной электрический слой на границе раздела диэлектрик/раствор электролита образуется под действием ряда факторов. Во-первых, из-за специфического взаимодействия поверхностных слоев растворителя и диэлектрика происходит их структурная реорганизация, сопровождающаяся образованием дипольного скачка потенциала и появлением особых диэлектрических свойств у приграничной области по сравнению с объемными характеристиками контактирующих сред. Во-вторых, в этой области, как правило, наблюдается положительная или отрицательная адсорбция ионов из раствора, связанная с действием "сил изобращения" из-за различия объемных диэлектрических свойств контактирующих фаз и наличия неоднородной переходной области, с разным размером ионов и их сольватных оболочек и, как следствие, различными плоскостями максимального приближения, со специфическим взаимодействием ионов и дипольных молекул с межфазной областью. В-третьих, само диэлектрическое вещество часто имеет в своем составе функциональные группы, способные обратимо ионизироваться при контакте с раствором электролита, либо происходит адсорбция молекул, содержащих ионизирующиеся группы, на поверхность диэлектрической среды. Возможны случаи частичного замещения ионов или атомов в поверхностных слоях диэлектриков изоморфными ионами и другие более "экзотические" способы возникновения зарядов на грани-

це раздела. В результате образуется двойной электрический слой, состоящий из зарядов в приповерхностных слоях с одной стороны, и экранирующего противозаряда электролита в диффузном слое — с другой. При этом величина заряда, локализованного в приграничной области, зависит не только от состава и специфических характеристик их поверхностно активных компонентов, но и от общей ионной силы, pH раствора, диэлектрических свойств контактирующих сред и т.д.

Для создания последовательной теории двойного электрического слоя на границе раздела диэлектрик/раствор электролита были исследованы статистико-механические свойства ансамблей дискретных ионных зарядов внутри межфазной области. Для получения максимально общих результатов использован не-локальный диэлектрический формализм /1/ и метод коллективных переменных /2/, которые ранее доказали свою эффективность при решении многих задач в системе металл/раствор электролита /3/. В результате для границы диэлектрик/раствор были получены изотермы специфической ионной адсорбции, константы диссоциации поверхностных ионогенных групп, учитывающие их взаимное влияние, вклад в межфазный скачок потенциала от образовавшихся на границе раздела зарядов, электростатические потенциалы отдельных ионов и дипольных молекул, величины энергии "сил изображения" ионов и их парных взаимодействий.

Для изотермы специфической адсорбции ионов на границе диэлектрик/раствор электролита выведено выражение:

$$k_1 a_1 = \Gamma_1 \exp(-\Delta G_{ads}^0 / kT + 2v\Gamma_1) , \quad (1)$$

где Γ_1 — поверхностная концентрация адсорбирующегося иона с зарядом ze , a_1 — его активность в растворе электролита, v — "аттракционная" постоянная, которая в простейшем случае линейного (дебаевского) электролита с характерной длиной экранирования L_D и объемной диэлектрической проницаемостью ϵ является функцией только ионной силы раствора:

$$v \approx 2\pi e^2 z^2 L_D / \epsilon kT . \quad (2)$$

Одночастичная энергия адсорбции ΔG_{ads}^0 является суммой вкладов специфического взаимодействия ΔG_{ads}^{00} (включающего частичную десольватацию и пересольватацию) и энергии "сил изображения" ΔG_{im} :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_{ads}^{00} + \Delta G_{im} . \quad (3)$$

Выражение (I) можно применить и для описания процесса диссоциации поверхностных ионогенных групп, если под Γ_1 подразумевать поверхностную концентрацию групп, заряженных вследствие перехода ионов в раствор, с заменой a_1 на обратную активность этих ионов в растворе a_1^{-1} .

В литературе популярна "размазанная" модель, в которой заряд дискретных поверхностных групп равномерно распределен по плоскости, проходящей через центры адсорбирующихся ионов, а поверхностный потенциал в этой плоскости φ_s рассчитывается по теории Гуи-Чапмена. Для изотермы специфической ионной адсорбции или константы диссоциации в этом подходе получается то же выражение (I), где ν имеет вид:

$$\nu = e z \varphi_s / k T \Gamma_1 . \quad (4)$$

Выражение (4) дает завышенный по сравнению с формулой (2) вклад в электростатическую энергию взаимодействия заряженных групп, если они локализованы в поверхностном слое раствора с пониженной диэлектрической проницаемостью или внутри приповерхностного слоя диэлектрика. Это различие является следствием размазывания заряда внутри бьеррумовской области (R_B -- бьеррумовский радиус) вокруг иона, так как на самом деле любая заряженная группа эффективно препятствует образованию других диссоциированных групп в области $R \lesssim R_B$ вокруг себя из-за возникающего сильного электростатического расталкивания.

Л и т е р а т у р а

1. Kornyshev A.A. // *Electrochim. Acta*. 1981. V. 26. P. 1;
Kornyshev A.A. Nonlocal Electrostatics of Solvation in The Chemical Physics of Solvation./Eds.R.R.Dogonadze, E.Kalman, A.A.Kornyshev and J.Ulstrup. Elsevier. Amsterdam. 1985.
2. Зубарев Д.Н. // Докл. АН СССР. 1954. Т.95. С.757.,
Охновский И.Р., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наукова Думка. 1980
3. Воротынцев М.А., Иванов С.Н. // ЖЭТФ. 1985. Т.88. С.1729

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНА СРАВНЕНИЯ В МЕТОДЕ СМЕШАННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С ПОСТОЯННОЙ ИОННОЙ СИЛОЙ

М.Г.Вяэртнуу, Э.К.Юриадо, П.В.Пярсимяги, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

Для изучения адсорбции анионов в неводной среде наиболее подходящим является метод смешанного электролита с постоянной ионной силой /1,2/. Применимость этого метода, однако, может быть ограничена отсутствием подходящего индифферентного фоновых электролита. Для исследования адсорбции анионов на висмутовом электроде в неводных растворителях ввиду хорошей растворимости в качестве фоновых электролита был применен LiClO_4 /3/, хотя ионы ClO_4^- при положительных зарядах электрода $q > 0$ проявляют слабую поверхностную активность /4/. Влияние адсорбции иона сравнения на получаемые результаты было нами тщательно проанализировано в работах /4,5/. Было найдено, что при вхождении в плотный слой сильно адсорбирующихся анионов (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-) ионы ClO_4^- почти полностью вытесняются из плотного слоя, и, таким образом, поверхностная активность ClO_4^- -ионов проявляется практически только в растворе фона. В этих условиях возможно не только определение истинного заряда специфической адсорбции упомянутых выше ионов q_1^- без значительной погрешности /5/, но и оценить величину адсорбции анионов ClO_4^- без проведения дополнительного эксперимента.

Нами были разработаны два способа определения величины изменения двумерного давления $\Delta_s \xi$, обусловленного адсорбцией ионов ClO_4^- . В сущности $\Delta_s \xi$ является изменением величины ξ при переходе от идеального раствора, который не содержит поверхностно-активных ионов, в реальный фоновый раствор. Первый способ основывается на применении формулы

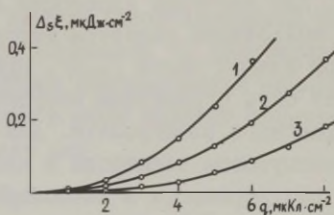
$$\Delta_s \xi = \int_0^q \Delta_s E dq, \quad (I)$$

где $\Delta_s E$ является разницей потенциалов электрода при постоянном заряде электрода q в растворе LiClO_4 и идеальном растворе без поверхностно-активных ионов. Последняя величина определяется экстраполяцией зависимости потенциала электрода от q_1^- сильно адсорбирующегося иона (например, I^-). Второй способ основывается на применении нового метода для определения q_1^- /6/ по формуле

$$\Delta \xi = \Delta_e \xi + \Delta_s \xi = (RT/F) \cdot f(q_1^-, V), \quad (2)$$

где $\Delta_s \xi$ — экспериментальное значение $\Delta \xi$, B — коэффициент отталкивания адсорбированных ионов, а форма функции $f(q_1, B)$ зависит от применяемой изотермы адсорбции. Например, в случае простой вириальной изотермы $f(q_1, B) = q_1 + Bq_1^2$. Этот способ детально описан в нашей работе /5/. Оба метода приводят к хорошо совпадающим результатам, что доказывает надежность развитых выше представлений.

Рис. Зависимость величины $\Delta_s \xi$ анионов ClO_4^- от заряда электрода в различных растворителях: 1 — ДМСО; 2 — CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{I-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{I-C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 3 — $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$.



Расчеты показали, что в пределах точности определения $\Delta_s \xi$ для всех рассмотренных первичных спиртов (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{I-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{I-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) совпадают, так же как и в случае их вторичных изомеров ($2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$). Из рисунка следует, что адсорбция анионов ClO_4^- на висмуте увеличивается в ряду растворителей: вторичные спирты < первичные спирты < диметилсульфоксид (ДМСО). Поскольку экспериментальные данные в большинстве случаев относятся только к суммарной концентрации $c = 0,1 \text{ M}$, то точный расчет q_1 для ClO_4^- невозможен, однако задавая приближенное значение коэффициента B , можно по уравнению (2) оценить и значения q_1 .

Результаты данной работы указывают на то, что в условиях заметного различия в поверхностной активности двух ионов в растворе метод смешанного электролита позволяет хорошей точностью установить величину адсорбции обоих ионов и поэтому развитый в данной работе метод имеет общее значение при изучении ионной адсорбции.

Л и т е р а т у р а

1. Hurwitz H.D. // J. Electroanal. Chem. 1965. V. 10. P. 35.
2. Dutkiewicz E., Parsons R. // J. Electroanal. Chem. 1966. V. 11. P. 100.
3. Пальм У., Вяртнгу М., Салве М., Анни К., Юриадэ Э., Пярно М., Луст К. // Уч. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1986. Вып. 757. С. 125.
4. Вяртнгу М.Г., Пальм У.В. // Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 1211.
5. Анни К.Л., Вяртнгу М.Г., Пальм У.В. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 526.
6. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Иванова Р.В., Салве М.А. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 1262.

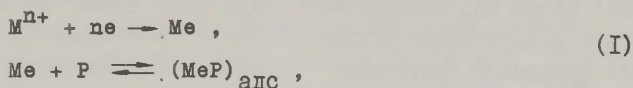
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С АДсорбцией

Т.Г.Галдыцкая, В.Н.Капранов, А.И.Лопушанская

Черновицкий государственный университет

Задание электрических параметров, потенциала или тока, вообще говоря, не гарантирует постоянство других играющих важную роль в электродных процессах термодинамических параметров и их градиентов у поверхности электрода, чем, по-видимому, в основном и объясняется тот факт, что термодинамика вне строго линейных связей не получила в электрохимии должного распространения.

Здесь представлена попытка термодинамического исследования устойчивости стационарных режимов процесса



где P - адсорбируемое вещество, в потенциостатических, изотермических условиях в механическом равновесии в приближении независимой диффузии, когда свойства электролита постоянные и миграцией можно пренебречь.

Итак, рассматривается задача

$$\partial[k]/\partial t = -\nabla \cdot \vec{I}_k \quad (2)$$

в объеме, ($k = P, M$; $M \equiv M^{n+}$),

с краевыми условиями

$$[k(d)] = \text{const}, \quad (3)$$

$$(\vec{n} \cdot \vec{I}_k - \sigma_k)_0 = 0, \quad (\text{смешанная кинетика}), \quad (4)$$

$$[k(0)] = \text{const}, \quad (\text{идеально проводящая граница}). \quad (5)$$

Для исследования устойчивости стационарного состояния $[k] = [k]_{ст}$ используем избыточную обобщенную энтропию

$$T\delta^2 z = -\sum_1 \delta\mu_1 \delta c_1 = -\sum_1 \sum_1 a_{11}, \quad \delta c_1 \delta c_1 \leq 0,$$

и устойчивость стационаров процесса (I) определяется условием

$$\int_V dV \sum_k \delta \vec{I}_k \delta \vec{x}_k + \int_S dS \sum_k \delta V_k \delta A_k = I_V + I_S > 0, \quad (6)$$

(S - поверхность электрода).

Объемный интеграл в (6) описывает чисто диссипативные процессы диффузии потенциалопределяющих ионов и ПАВ; это строго положительная величина. Следовательно, если адсорбция и собственно электрохимическая реакция идут без перенапряжения, в данной электрохимической системе диссипативные структуры не могут возникать независимо от вида изотермы адсорбции и кинетики собственно электрохимической стадии.

В случае обратимой адсорбции устойчивость стационаров процесса (I) определяется соотношением

$$I_v + \int_S ds \delta A_M \delta V_M > 0,$$

т.е. стационар будет устойчивым, если $\partial V_M / \partial C_M > 0$ во всех точках поверхности электрода. Диссипативного структурирования не происходит и тогда, когда $\partial V_M / \partial C_M < 0$, но $|\partial V_M / \partial C_M| < |\partial I_M / \partial C_M|$, что, естественно, зависит от конкретного вида кинетики собственно электрохимической стадии и величин констант скорости. Однако ясно, что, если эффект диссипации вследствие диффузионных процессов ПАВ и потенциалопределяющих ионов превышает "генерацию" энергии собственно электрохимической реакции, электродные процессы (I) описываются термодинамической ветвью, и, следовательно, возникновение в такой системе диссипативных структур не возможно.

Интересно, что аналогичные результаты можно получить, исходя и из известного эволюционного критерия Гленсдорфа-Пригожина

$$dxP = \int dv \sum_i \vec{I}_i d\vec{x}_i = dxP_v \leq 0. \quad (7)$$

Однако сравнение результатов показывает, что такой путь рассмотрения электродных процессов возможен, если этот критерий будет несколько подправлен, а именно, если он состоит из двух частей - объемной и поверхностной

$$dxP = dxP_v + dxP_s \leq 0. \quad (8)$$

Это понятно, так как процессы в электрохимических системах, во всяком случае некоторая их часть, протекают в разных частях пространства системы.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА С РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СМЕСЯХ ВОДЫ С ПРОПАНОЛОМ И ИЗО-ПРОПАНОЛОМ

В.М.Герович, Е.Е.Дамаскин

В.А.Бендерский, Г.И.Величко, Д.А.Строде

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Институт химической физики АН СССР

Проведенные в последние годы исследования границы раздела металл/водные растворы электролитов с помощью метода лазерного температурного скачка (ЛТС) [1] показали наличие в поверхностном слое адсорбированных молекул фазовых переходов второго и первого рода [2,3]. В настоящей работе подробно изучена (методами ЛТС, дифференциальной емкости и электрокапиллярных кривых) адсорбция водно-пропанольной смеси (0-100 %) в различных фоновых электролитах на ртутном электроде. Обнаружены фазовые переходы первого и второго рода и впервые построена полная фазовая диаграмма адсорбционного слоя в координатах концентрация (с) – потенциал (Е).

Экспериментально обнаружено существование четырех различных фаз на поверхности раздела Hg/раствор пропанола. Диаграмма показана на рисунке.

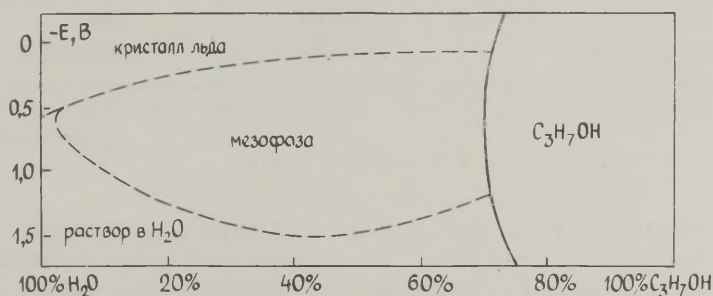


Рис. с-Е диаграмма поверхности раздела Hg/одномолярный водно-пропанольный раствор LiCl: линия I – фазовый переход II рода, линия 2 – фазовый переход I рода.

Водные и спиртовые фазы различаются между собой как по термодинамическим, так и по релаксационным признакам. Так, характеристическое время релаксации (τ) при $^{\circ}\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} > 9 \text{ M}$ превышает значения для водных растворов на два порядка и на кривых τ -Е отсутствуют пики релаксации. Экспериментально регистрируемый в методе ЛТС сигнал V_h , равный производной потенциала по температуре при заданном заряде $q = \text{const}$ при $E = -1,55 \text{ В}$ составляет 1,0 и 0,1 мВ/К в воде и спирте, соответственно. Интегрированием V_h по q получены зависимости избыточной поверхностной энтропии S_h от q . Как хорошо видно из S_h, q -кривых, энтропия образования границы раздела в спирте слабо зависит от внешнего поля. На образование мезофазы указывает наличие минимумов на S_h, q -кривых и увеличение характеристического времени релаксации в области адсорбции (τ имеет промежуточное значение между водными (5 нс) и спиртовыми (100 нс)). На границах адсорбируемости осуществляется фазовый переход второго рода. Характеристики фазовых переходов I и II рода суммируются в следующей таблице.

Таблица

Характеристики фазовых переходов I и II рода

| Параметр | Фазовый переход I рода | Фазовый переход II рода |
|------------------|---------------------------|----------------------------|
| C (диф. емкость) | скачок | пик |
| V_h | пик | нуль |
| τ | скачок | пик |
| S_h | скачок | максимум |

Л и т е р а т у р а

1. Benderskii V.A., Velichko G.I. // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 140. P. 1.
2. Бендерский В.А., Бродский А.М., Величко Г.И., Дайхин Л.И. и др. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. С. 648.
3. Бендерский В.А., Величко Г.И., Стреле Д.А. // Электрохимия. 1988. Т. 24 (в печати).

МЕТОД РЕШЕНИЯ ВОЛНОВОГО УРАВНЕНИЯ СВЕТА ПРИ ШЕРОХОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Д.Ш.Гершензон, Л.Х.Сосси

Тартуский государственный университет

Для количественной интерпретации данных исследования микроструктуры поверхности твердых электродов оптическими методами (эллипсометрия, электроотражение, электромодуляция фазового отражения и т.д.) необходим математический анализ природы поверхности. С этой целью разработан представленный ниже метод.

Пусть свет падает из среды с диэлектрической проницаемостью (ДП) ϵ_0 на среду с ϵ_1 . Граница раздела этих сред шероховатая. Поведение шероховатости описываем с помощью функции

$$\epsilon = \frac{\epsilon_0 + \epsilon_1}{2} + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{2} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin[(z-f(x,y))\xi]}{\xi} d\xi = \begin{cases} \epsilon_0, & \text{если } z < f(x,y) \\ \epsilon_1, & \text{если } z > f(x,y). \end{cases} \quad (I)$$

Здесь $f(x,y)$ — функция, характеризующая шероховатость; тогда функция $z-f(x,y)$ как будто "щупает" шероховатость на границе раздела сред с ДП ϵ_0 и ϵ_1 .

Выпишем теперь волновое уравнение для электрического вектора \vec{E}

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} + k\epsilon \vec{E} + \vec{\nabla}(\vec{E} \cdot \vec{\nabla} \epsilon) = 0, \quad (2)$$

где k — волновое число света в вакууме и $\vec{\nabla}$ — векторный на-бла-оператор

$$\vec{\nabla} = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (3)$$

Перейдем к новым координатам

$$x_1 = x, \quad x_2 = y, \quad x_3 = z - f(x,y) \quad (4)$$

и к новому вектору \vec{E}'

$$\vec{E}' = \exp[-i f(x_1, x_2)] \frac{\partial}{\partial x_3} \vec{E}. \quad (5)$$

Преобразование координат (4) превращает шероховатую по-

верхность в гладкую, а преобразование электрического вектора (5) приводит волновое уравнение точно к такому же виду, как и (2)

$$\vec{\nabla}'^2 \vec{E}' + \kappa \varepsilon' \vec{E}' + \vec{\nabla}' (\vec{E}' \ln \vec{\nabla}' \varepsilon') = 0, \quad (6)$$

где

$$\vec{\nabla}' = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x_1} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial x_2} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial x_3} \quad (7)$$

и

$$\varepsilon' = \begin{cases} \varepsilon_0, & \text{если } x_3 < 0, \\ \varepsilon_1, & \text{если } x_3 > 0. \end{cases} \quad (8)$$

При таких условиях решение уравнения (6) общеизвестно.

Для перехода к вектору \vec{E} представим преобразование (5) в раскрытом виде.

$$\vec{E}' = \vec{E} - f(x_1, x_2) \frac{\partial \vec{E}}{\partial x_3} + f^2(x_1, x_2) \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial x_3^2} - f^3(x_1, x_2) \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \vec{E}}{\partial x_3^3} + \dots \quad (9)$$

Если шероховатости малые, то можно учитывать только первые члены и решать соответствующие неоднородные уравнения относительно \vec{E} .

Л и т е р а т у р а

І. Славнов А.А., Фадеев Л.Д. Введение в квантовую теорию калибровочных полей. М.: Наука. 1988. С. 13.

ЭЛЕКТРОСОРБЦИЯ ФЕНОЛА И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ НА СФЕРИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ СКН

А. В. Городыский, В. Н. Беляков, К. А. Каздобин, Е. М. Новикова
Институт общей и неорганической химии АН УССР

В зависимости от рН среды и величины приложенного потенциала изучена адсорбция фенола и бензойной кислоты из 10^{-3} М растворов на фоне 0,1 М сульфата натрия при температуре 20° С на синтетических сферических азотсодержащих адсорбентах СКН с различной природой поверхности. Измерения проведены на слое гранул размером 0,6 - 1,0 мм высотой 10 мм в динамических условиях /1/. Исследованы угли СКН_к - малопористый (1), СКН-2М - пористый (2) и СКН_о - пористый окисленный уголь (3).

Таблица

Структурные и электрохимические характеристики
исследованных углеродных материалов /2/.

| № пп | Марка | S _{уд.} , м ² /г | ПНЗ, В | E _{ст.} , В (рН 7,4) | E _{ст} /рН, В |
|------|------------------|--------------------------------------|--------|-------------------------------|------------------------|
| 1. | СКН _к | 200 | -0,08 | 0,45 | 0,044 |
| 2. | СКН-2М | 950 | -0,11 | 0,48 | 0,046 |
| 3. | СКН _о | 950 | 0,49 | 0,45 | 0,029 |

Поверхность углей (1) и (2) в растворах электролитов приобретает положительный заряд, а заряд поверхности угля (3) зависит от рН среды, меняя знак при рН 5.

Адсорбционными и поляризационными измерениями показано, что уже собственного потенциала E_{ст.} углей в кислых и нейтральных растворах достаточно для окисления фенола. Поэтому изучение его сорбции должно проводиться с учетом редокс-процессов. Наложение катодной поляризации снижает адсорбцию фенола, анодная поляризация вызывает его деструкцию.

Адсорбция бензойной кислоты на угле имеет преимущественно молекулярный характер. Поэтому для угля (3), где в интервале рН 3-7 заряд поверхности незначительно отличается от ПНЗ, величины адсорбции уменьшаются с ростом рН симбатно изменению

электрондонорных свойств угля. Для углей (1) и (2) адсорбция бензойной кислоты осложнена одновременной адсорбцией сильного электролита на положительно заряженной поверхности. Поэтому зависимости от pH сходны по форме и имеют максимум при pH 3-4 вследствие того, что в кислых растворах адсорбируется преимущественно сульфат-ион. Величины адсорбции бензойной кислоты больше на угле (2) с большей удельной поверхностью. В щелочной области уменьшение адсорбции бензойной кислоты может быть связано как с увеличением доли хемосорбированного кислорода на поверхности угля (3), так и с переходом от протонированной бензойной кислоты из молекулярной формы в ионную.

Изучена десорбция бензойной кислоты с поверхности углей при потенциале токоподвода -0,7В. Для угля (2) такая поляризация неэффективна. На малопористом угле (1) удается добиться более полной десорбции, чем на (3), где окисление затрудняет электрический контакт гранул между собой. Как обнаружено, десорбция максимальна в области нейтральных значений pH, при которых максимально перенапряжение водорода, а поверхности угля сообщается максимальный отрицательный заряд.

Рассмотрена зависимость адсорбции бензойной кислоты от потенциала в слабокислых растворах. На угле (1) она носит экстремальный характер. Максимум адсорбции наблюдается при pH 3. Его некоторое смещение в анодную сторону сопряжено с возникновением адсорбционного скачка потенциала, знак которого совпадает с положительным зарядом поверхности угля. Минимум адсорбции при малых анодных потенциалах связан, вероятно, с переориентацией молекул, либо с образованием аниона бензойной кислоты. Наличие второго максимума, по-видимому, связано с хемосорбцией бензойной кислоты на окисленной при поляризации поверхности угля, т.к. адсорбированная в этой области потенциалов бензойная кислота не может быть десорбирована электрохимически.

Л и т е р а т у р а

1. Городыский А.В., Шваб Н.А., Каздобин К.А. // Укр.химич. журнал. 1979. № 9. С. 899.
2. Стрелко В.В., Картель Н.Т., Клименко Л.А., Каздобин К.А. // Журнал прикл. химии. 1987. № 6. С. 1257.
3. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов М.: Наука. 1984. С. 254.

АДИАБАТИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

А.В.Городыский, А.И.Карасевский, Д.В.Матюшов

Институт общей и неорганической химии АН УССР

У электрода заряженная частица (ион вместе со своей сольватной оболочкой) подвержена воздействию различных факторов. Тепловые флуктуации в среде могут быть причиной выхода иона из сольватированного состояния на поверхность электрода, причем вероятность десольватации существенным образом зависит от заряда поверхности, связи иона со средой и характера усиления взаимодействия иона с поверхностью электрода, сопровождающего процесс десольватации /1/. Флуктуации статической поляризации растворителя $\delta \vec{P}(\vec{r}, t)$ вызывают сдвиг электронных уровней реагента, способствуя обмену электроном между электродом и реагентом. Значительный сдвиг электронного уровня достигается также и в процессе десольватации иона вследствие изменения интенсивности локального взаимодействия электронных состояний реагента со средой /1/. Наиболее ярко перечисленные выше стохастические процессы проявляются в условиях адиабатического обмена электроном между электродом и реагентом, когда перекрытие электронных состояний металла и реагента V_k велико и выполняется условие $\tau_e = \hbar / |V_k| \ll \tau_c$. При этом заселенность электронного состояния реагента адиабатически следует за динамическими флуктуациями среды, характеризуемыми временем релаксации τ_c . В этом случае поведение заряженной частицы у электрода будет определяться не только полем электрода и тепловым движением в среде, но также и электронной плотностью, перераспределенной между металлическим электродом и катионом (катодный процесс). Гамильтониан, отвечающий рассмотренному выше поведению электрохимической системы, имеет вид:

$$H = \sum_k \varepsilon_k a_k^+ a_k + \sum_k \frac{V_k}{\sqrt{\Omega}} (a_k^+ c + c^+ a_k) + E(\vec{P}, R) c^+ c + \quad (I)$$

$$+ \left[\frac{1}{\omega^2} \int \delta \vec{P}^2(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{2\pi}{c_0} \int \delta \vec{P}^2(\vec{r}) d\vec{r} \right] + \left[\frac{MR^2}{2} + v_1(R) \right].$$

Здесь первое и третье слагаемые описывают электронные состояния металла и реагента, второе — их гибридизацию. Два последних слагаемых в (I) определяют динамику флуктуаций стати-

ческой поляризации среды и выход иона из сольватированного состояния на поверхность электрода ($R=0$), где $v_1(0 \leq R \leq R_s)$ - изменение потенциальной энергии, связанное с процессом десольватации частицы массой M , а R_s - радиус частицы. Электронный уровень реагента $E(\vec{r}, R)$ определяется флуктуациями поляризации и степенью десольватации иона

$$E(\vec{r}, R) = E_0 - \int \delta \vec{P}(\vec{r}, t) \vec{D}_s(\vec{r}, \varphi) d\vec{r} - (R_s - R) \alpha \theta(R_s - R), \quad (2)$$

где E_0 - акцепторный уровень на катионе вдали от электрода ($R > R_s$) в отсутствии флуктуаций,

$$\vec{D}_s(\vec{r}, \varphi) = e v_F \int |\varphi(r')|^2 / |\vec{r} - \vec{r}'| d\vec{r}',$$

c_0 - константа Пекара, параметром α характеризуется сдвиг уровня реагента при десольватации катиона. Потенциальная энергия $v_1(R)$ может быть найдена из рассмотрения процесса десольватации иона у металлического электрода $/I/$.

$$v_1(R) = 1/2 [(E_s - 2e\eta)(1 - R/R_s) + E_q(1 - R_s/R)]; \quad R \leq R_s, \quad (3)$$

где E_s - энергия сольватации иона; $E_q = e^2(1 + 1/\epsilon')/4R_s$ - характерная величина взаимодействия иона заряда e с поверхностью электрода; ϵ' - диэлектрическая проницаемость первой сольватной оболочки. В соответствии с двумя независимыми процессами, приводящими к динамическому сдвигу электронного уровня реагента (2), выделим две координаты реакции

$$X = \int \delta \vec{P}(\vec{r}, t) \vec{D}_s(\vec{r}, \varphi) d\vec{r}, \quad Z = \alpha(R_s - R) \theta(R_s - R) \quad (4)$$

и найдем изменение свободной энергии системы $F(X, Z)$. Проводя функциональное интегрирование экспоненты действия, отвечающего (1), по электронным операторам, флуктуациям поляризации и координатам десольватирующегося иона получаем $/2/$

$$F(X, Z) = \frac{X^2}{4E_F} + \frac{E_s}{2E_s^2} \left(\frac{E_s}{E_q} \right)^{1/2} Z(Z_0 - Z) - \frac{1}{\beta} \ln \{ 1 + \exp[-\beta(\Delta E(\eta) - X - Z)] \} \quad (5)$$

где $\beta = 1/kT$, $E_s = \alpha R_s$ - понижение электронного уровня, при полной десольватации иона, $\Delta E(\eta) = E_0 - E_F - e\eta$, E_F - энергия Ферми металла, E_s - маркусовская энергия реорганизации, $Z_0 = E_s [1 - E_q^{1/2} / (E_s - 2e\eta)^{1/2}]$. Последний член в (5) определяется перераспределением электронной плотности между реагентом и металлом и вносит заметный вклад в $F(X, Z)$ в случае $\Delta E(\eta) - X - Z < 0$, когда акцепторный уровень сравнивается с заполненными электронными

уровнями металла. В случае $\Delta E(\eta) < Z_0/2$ происходит значительное понижение барьера десольватации (3), т.е. достижение резонанса $\Delta E(\eta) = X + Z$ в условиях адиабатичности ($\tau_e \ll \tau_c$) будет не только причиной электрохимического разряда катиона, но может приводить также к неустойчивости сольватированного состояния катиона и безактивационному выходу его на поверхность металла.

Формально, скорость переноса электрона определяется потоком через прямую $\Delta E(\eta) = X + Z$ в плоскости координат реакции (X, Z) . Профиль свободной энергии вдоль этой прямой $F(X, \Delta E - X)$ зависит от значения параметра

$$\kappa = \frac{2E_r}{E_a} \frac{E_s}{E_a} \left(\frac{E_s}{E_q} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

а положение минимума $F(X^*, E - X^*)$ показывает, какой из механизмов, определяющих перенос электрона, поляризационные флуктуации или десольватация иона, является преобладающим.

В случае $\kappa < 1$

- а) $\Delta E(\eta) < Z_0/2$, $X^* = 0$ — разряд идет по пути десольватации иона;
- б) $\kappa Z_0 \leq 2\Delta E(\eta) \leq Z_0$, $X^* = \kappa / (1 - \kappa) (Z_0/2 - \Delta E)$ — разряд протекает вследствие совместного действия десольватации и флуктуаций поляризации;
- в) $2\Delta E(\eta) < \kappa Z_0$, $X^* = \Delta E(\eta)$ — разряд происходит вследствие флуктуаций поляризации.

Когда $\kappa > 1$

- г) $\Delta E(\eta) > Z_0 / (1 + 1/\kappa)$, $X^* = 0$ — десольватационный механизм;
- д) $\Delta E(\eta) < Z_0 / (1 + 1/\kappa)$, $X^* = \Delta E(\eta)$ — флуктуации поляризации.

Для случаев в и д вероятность переноса электрона может быть найдена как обратное время первого выхода системы на вершину поглощающего барьера вдоль координаты X /3/

$$K_x = \frac{1}{\tau_x} = \frac{1}{\sqrt{\pi} \tau_1} \frac{\theta(\eta - \eta_{\text{пор}}^x)}{\alpha_1(\eta) \int_0^\infty [1 + \text{erf}(x)] e^{x^2} dx}, \quad (7)$$

где $\alpha_1(\eta) = \frac{1}{2\Delta E(\eta) / \sqrt{E_r kT}}$, τ_1 — время продольной релаксации флуктуаций поляризации. Условие существования минимума (5) в области продуктов реакции ($X > 0$) накладывает ограничение на возможные значения перенапряжения. Устойчивые продукты реакции образуются лишь в случае $e\eta > \eta_{\text{пор}}^x = E_0 - E_r - 2E_r$ пороговое перенапряжение, значение которого, в общем случае, может лежать

и в анодной области. Для случаев а и г скорость электрохимического разряда определяется скоростью десольватации иона

$$K_r = \frac{D_r a}{\sqrt{\pi} R_s^2} \frac{\Theta(\eta - \eta_{\text{пор}}^r)}{\int_{x_1}^{x_2} \exp(y^2) [\text{erf}(y) - \text{erf}(x_1)] dy}, \quad (8)$$

где $a = \beta E_s (E_s/E_q)^{1/2}$, $x_2 = Z_0(a/2)^{1/2}/2E_a$, $x_1 = x_2 - (a/2)^{1/2} E(\eta)/E_a$, D_r - коэффициент диффузии иона в приэлектродной области, $\eta_{\text{пор}}^r = E_0 - E_f - E_a$ - пороговое перенапряжение переноса электрона при десольватации иона.

Из проведенного рассмотрения видно, что в случае конечных барьеров десольватации иона ($Z_0 > 0$) перенос электрона в области малых $\Delta E(\eta) < Z_0/2$ определяется флуктуациями поляризации среды. В области $\alpha_1(\eta) < 1$ перенос электрона осуществляется безактивационно и вероятность (7) имеет асимптотический вид

$$K_x = \frac{2}{\sqrt{\pi} \tau_1} \left(\frac{E_r}{\beta} \right)^{1/2} \frac{1}{\Theta(\eta_{\text{пр}}^e - \eta)}, \quad (9)$$

где $\eta_{\text{пр}}^e = E_0 - E_f$ - предельное перенапряжение переноса электрона. Однако в ряде случаев может выполняться условие $Z_0(\eta_{\text{пр}}^1) = 0$ при $\eta_{\text{пр}}^1 < \eta_{\text{пр}}^e$, $\eta_{\text{пр}}^1 = 1/2(E_s - E_q)$ - предельное перенапряжение десольватации иона, при достижении которого десольватация протекает безактивационно /1/. В этом случае в области $\Delta E(\eta) \cdot (a/2)^{1/2}/E_a < 1$

$$K_r = \frac{2D_r}{\sqrt{\pi} R_s^2} \frac{E_a^2}{\Theta(\eta_{\text{пр}}^e - \eta)^2} \quad (10)$$

Впервые на появление особенностей типа (9)-(10) в электрохимической кинетике было указано в 74,5/, там же и было введено представление о предельном перенапряжении.

Л и т е р а т у р а

1. Городынский А.В., Карасевский А.И., Панов Э.В. // Укр.хим. журн. 1987. Т. 53. С. 32.
2. Попов В.Н., Ярунин В.С. Коллективные эффекты в квантовой статистике излучения и вещества. Л.: Изд. ЛГУ. 1985.
3. Гардинер К.В. Стохастические методы в естественных науках. М.: Мир. 1986.
4. Городынский А.В. // Укр.хим.журн. 1965. Т. 31. С. 1263.
5. Городынский А.В., Карасева Т.А., Матисевич А.М., Орешников В.Г. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 846.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ЕМКОСТЬ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ — СОЛЕВОЙ РАСПЛАВ

А.В.Городынский, А.И.Карасевский, Э.В.Панов

Институт общей и неорганической химии АН УССР

В приближении функционала электронной плотности рассмотрена структура переходной области металл-солевой расплав и найдена поляризация поверхности расплава при зарядении электрода. Показано, что вследствие различного смещения распределения плотности заряда для положительных и отрицательных ионов расплава на границе раздела с металлическим электродом наводится связанный заряд, плотность которого нелинейным образом зависит от приложенного поля. Такая поляризация межфазной границы обеспечивает нелинейную зависимость падения потенциала на границе от заряда электрода и приводит к характерному изменению емкости $C(\varphi, T)$ от потенциала электрода. Так как в гармоническом приближении сдвиг равновесных положений ионов под влиянием поля одинаков и зависит только от величины и направления поля, то $C(\varphi)$ изменяется симметрично относительно потенциала нулевого заряда. С ростом температуры возрастает амплитуда колебаний ионов, что приводит к эффективному уменьшению расстояния между "обкладками" молекулярного конденсатора на межфазной границе и проявляется в возрастании емкости с температурой. В рамках рассмотренной модели аналитическая зависимость дифференциальной $C(\varphi, T)$ и интегральной $K(T)$ емкости межфазной границы определяется выражениями

$$C(\varphi, T) = \frac{K(T)}{\left[1 - \frac{8\pi^3 \sqrt{\pi}}{\alpha^4} \frac{r_0^4}{\gamma^2} K^3\left(\frac{e\varphi}{kT}\right) \right]},$$

где

$$K(T) = \frac{1}{4\pi(\alpha_0 - \gamma \sqrt{\pi/2\alpha})}$$

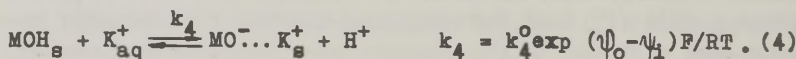
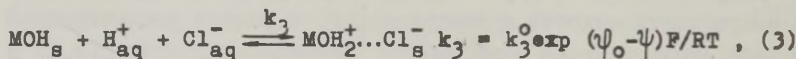
— интегральная емкость, а $\gamma = (2kT/m\omega^2)^{1/2}$ — среднеквадратичное смещение ионов массой m , имеющих собственную частоту колебаний ω ; r_0 — дебаевский радиус ионной системы. Величина α_0 — слабо зависит от потенциала электрода и определяет характерный размер межфазной границы металл-расплав, $\alpha = 1 + r_0^2/\gamma^2$.

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ НА ОКСИДАХ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ

И.Г.Горичев, В.В.Батраков, С.А.Коньков

Московский государственный педагогический институт
им. В.И.Ленина

Вопросы строения двойного электрического слоя на границе раздела оксид/электролит и адсорбция на поверхности оксидов были предметом анализа большого количества исследований /1-4/. Однако адсорбционные параметры для различных оксидов не сопоставлялись, что в определенной мере восполнено данной работой. Исследование адсорбции ионов H^+ , OH^- , Cl^- , NO_3^- , K^+ проводили на порошкообразных оксидах Fe_3O_4 ($S_{уд}=5 \text{ м}^2/\text{г}$), SiO ($S_{уд}=0,7 \text{ м}^2/\text{г}$) с использованием стандартной методики титрования /1/. По измерению концентрации H^+ и OH^- ионов, вызванной их адсорбцией на оксидах, при различных исходных значениях pH растворов KCl ($c = 10^{-1}$; 10^{-2} ; 10^{-3} м/л) были определены константы кислотно-основных равновесий, возникающих на границе оксид/раствор.



Значения констант приведены в таблице.

Таблица

Константы кислотно-основных равновесий
на изученных границах оксид/раствор

| Оксид | k_1^0 | k_2^0 | k_3^0 | k_4^0 |
|-----------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Fe_3O_4 | $4 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-9}$ | $6,3 \cdot 10^{-7}$ | $6,3 \cdot 10^{-7}$ |
| SiO | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | $8 \cdot 10^{-11}$ | $2,5 \cdot 10^{-7}$ | $8 \cdot 10^{-9}$ |

С целью определения параметров двойного электрического слоя на оксидах проведен компьютерный анализ на микроЭВМ с учетом кислотно-основных равновесий (1)-(4) по модели Грама-Парсонса, согласно которой происходит аддитивное сложение полей, создаваемых адсорбированными зарядами

$$\begin{aligned}\psi_u &= \psi_o - \psi_d = [\psi_u(q)]_{q_1=0} + [\psi_u(q_1)]_{q=0} = \\ &= (\psi_o - \psi_1) + (\psi_1 - \psi_d) = q/K_{01} + q_1/K_{12},\end{aligned}$$

где K_{01} - интегральная емкость между поверхностью оксида и внутренней плоскостью Гельмгольца, K_{12} - интегральная емкость между внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца.

Расчет поверхностных избытков Γ адсорбированных ионов и других величин производится по разработанной нами программе для микроЭВМ ДЗ-28 с использованием системы уравнений:

- вычисление поверхностных избытков на оксидах

$$\Gamma_+ = N_s [H^+]^2 k_3 / A,$$

$$\Gamma_{+-} = N_s [H^+]^2 k_1 c_{эл} / A,$$

$$\Gamma_o = N_s [H^+] k_1 k_3 / A,$$

$$\Gamma_- = N_s k_1 k_2 k_3,$$

$$\Gamma_{-+} = N_s k_1 k_2 k_3 k_4 c_{эл} / A,$$

$$A = [H^+]^2 k_3 + [H^+]^2 k_1 c_{эл} + [H^+] k_1 k_3 + k_1 k_2 k_3 + k_1 k_2 k_3 k_4 c_{эл};$$

- определение зарядов в различных плоскостях

$$q = F(\Gamma_+ + \Gamma_{+-}) - (\Gamma_{-+} + \Gamma_-),$$

$$q = F(\Gamma_{-+} - \Gamma_{+-}),$$

$$q_d = F(\Gamma_{-+} + \Gamma_+);$$

- расчет потенциалов во внутренней и внешней плоскостях

$$\psi_o = \psi_1 + q/K_{01},$$

$$\psi_1 = \psi_d - q/K_{12},$$

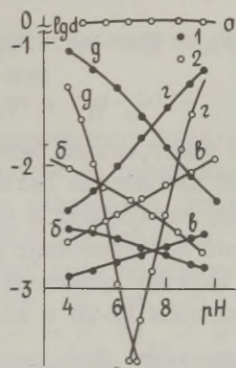
где $c_{эл}$ - концентрация электролита (моль/литр), N_s - суммарная концентрация адсорбционных центров $N_{sCaO} = 2,6 \cdot 10^{-4}$ Кл/см², $N_{sFe_3O_4} = 0,96 \cdot 10^{-4}$ Кл/см².

При проведении расчетов использованы экспериментальные

найденные нами значения $K_1^0, K_2^0, K_3^0, K_4^0, N_s, K_{01}, K_{12}$.

Из анализа данных степени покрытия $\alpha = \Gamma_1 / N_s$ от pH, представленных на рисунке, следует, что в основном изученные нами ионы адсорбируются в виде ионных пар $H^+ \dots Cl^-$ и $K^+ \dots OH^-$.

Рис. Зависимость степени покрытия α от pH. 1 - оксид меди; 2 - оксид железа, незаряженная поверхность (а), адсорбированные H^+ (б), адсорбированные OH^- (в), адсорбированные $H^+ \dots Cl^-$ (д).



Концентрация электростатически адсорбированных ионов на порядок меньше. Величина потенциала ψ_0 линейно зависит от pH. Адсорбция ионов и заряд поверхности зависят от концентрации электролита и значительно меньше от природы оксида, если представить данные эксперимента в координатах $\Gamma = f(pH_{THZ} - pH)$ и $q = f(pH_{THZ} - pH)$.

Л и т е р а т у р а

1. Regazzoni A.E., Blesa M.A., Maroto A.I.C. // J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 91. P. 560; 1984. V. 101. P. 410.
2. Davis I.A., James R.O., Leckie I.O. // J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 63. P. 480; 1978. V. 67. P. 90; 1980. V. 74. P. 32.
3. Westall I., Hohl H. // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 12. P. 265.
4. Koopal L.K., Van Reemsdijk W.H., Roffey M.C. // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 118. P. 117.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ШЕРОХОВАТЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА МЕТОДОМ ЭСТАНСА

А.Я. Гохштейн

Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

Регистрация равнодействующей γ_0 поверхностного натяжения дает сведения о состоянии адсорбированного слоя и упругих свойствах шероховатой поверхности, $\gamma_0 = \beta \gamma$, где β - диффактор, зависящий от фактора шероховатости α $/I/$.

1. Поверхностное поперечное сжатие. При $\alpha \ll 1$, например, после полировки, для рельефа произвольной формы $\beta \approx 1 - \rho(\alpha - 1)$, а при суперпозиции неровностей $\beta = \alpha^{-\rho}$, где ρ - коэффициент поперечного сжатия рельефа шероховатости при равностороннем растяжении поверхности,

$$\rho = d \ln x_{AB} / d \ln x_{AB} \quad \text{при} \quad d \ln x_{AB} / d \ln y_{AB} = 1, \quad (1)$$

здесь А и В - произвольные точки поверхности; x_{AB} , y_{AB} , z_{AB} - разности их координат вдоль касательных x , y и нормали z к гладкой усредняющей поверхности.

2. Граница двух твердых фаз. Для границ раздела на поверхности изотропного твердого тела (ρ_e , твердый электрод в жидкости) и внутри него (ρ_1)

$$\rho_e = \nu, \quad \rho_1 = 2\nu / (1 - \nu), \quad (2)$$

где ν - коэффициент Пуассона. Для границы между двумя различными твердыми фазами (например, твердый электрод-твердый электролит)

$$\rho = \nu [1 + \mu(1 + \bar{\nu}) / (1 - \bar{\nu})], \quad \bar{\nu} = (\nu_0 + \mu\nu_1) / (1 + \mu), \quad (3)$$

где $\mu = \gamma_1 / \gamma_0$; γ_k , ν_k - модуль упругости и коэффициент Пуассона k -той фазы, $k=0, 1$. Значения (2) следуют из (3) при $\mu=0$ и $\mu=1$, $\nu_0 = \nu_1 = \nu$.

3. Связь между относительными величинами эстанса и емкости. Для двух электродов из одного материала с различными значениями α (индексы 1 и 2)

$$P_1 / P_2 = 1 - \rho(C_1 / C_2), \quad (4)$$

$$R_1 / R_2 = 1 - (\rho + 1)(C_1 / C_2), \quad (5)$$

где P и R - равнодействующие Е-эстанса $\delta\gamma / \delta E$ и q -эстанса $\delta\gamma / \delta q$, E и q - потенциал и плотность заряда электрода, $C = \delta q / \delta E$ -

емкость электрода. При суперпозиции неровностей правые части (4) и (5) могут быть заменены на (C_1/C_2) в степени ρ - и $-(\rho+1)$. При $C_1/C_2 < 1,3$ (4) и (5) согласуются с данными опытов на электродах из кадмия, свинца и висмута в водных средах.

4. Удлинение шероховатого электрода. При изменении поверхностного натяжения γ изменение длины L цилиндрического электрода, покрытого слоем твердого электролита постоянной толщины, составляет

$$\delta L / \delta \gamma = -\beta (\Omega / S_0 Y_0) (1 - v_0) f(\mu, \eta, v_0, v_1), \quad (6)$$

где Ω — площадь боковой поверхности цилиндра, $\eta = S_1/S_0$, S_0 и S_1 — площади поперечных сечений твердого электрода (индекс 0) и слоя твердого электролита (индекс 1). Множитель f зависит от формы поперечного сечения электрода. Для ленты

$$f = 1/[1 + \mu\eta(1 - v_0)/(1 - v_1)]. \quad (7)$$

Для проволоки круглого сечения

$$f = [\eta(1 + v_1) + 2(1 - v_1^2) + \mu\eta(1 - v_0 - 2v_1v_0) - \mu\eta(v_1 - v_0)(1 - 3v_0)/(1 - v_0)] / [2(1 - v_1^2) + \eta(1 + v_1) + \mu\eta(3 - v_0 + \eta + \eta v_1 - 4v_0v_1) - \mu^2\eta^2(2v_0^2 + v_0 - 1)]. \quad (8)$$

При уменьшении слоя твердого электролита ($\eta \rightarrow 0$), а также для твердого электрода в жидком электролите ($\mu = 0$)

$$\delta L / \delta \gamma = -\beta (\Omega / SY) (1 - v) \quad (9)$$

при любой форме поперечного сечения цилиндрического электрода (лента, проволока и т.д.; индекс 0 опущен). Обычно $\beta < 1$ и шероховатость уменьшает регистрируемое в опыте изменение длины электрода.

5. Континуальный критерий типа адсорбции. Из существования зависимостей $q = q(E)$, $E = E(q)$, $\gamma = \gamma(E)$, $\gamma = \gamma(q)$ следует $\gamma(q) = \gamma[E(q)]$, $\gamma(E) = \gamma[q(E)]$. Производные $\partial(\partial\gamma/\partial q)/\partial E \neq \partial(\partial\gamma/\partial E)/\partial q$ могут быть использованы как критерии локализованной адсорбции.

Если деформация электрода не влияет на плотность адсорбированных частиц в некотором интервале потенциалов (E_1 , E_2), который в частном случае может включать нуль эстанса E_0 , то

$$\partial(\partial\gamma/\partial q)/\partial E = -1 \quad \text{при} \quad E = E_0 \quad (10)$$

$$\partial(\partial\gamma/\partial E)/\partial q = -1 \quad \text{при} \quad E_1 < E < E_2. \quad (11)$$

Последнее вытекает из $\partial\gamma/\partial E = -q - \partial q/\partial\lambda$, где λ — относительная упругая деформация поверхности. Вторым критерий сильнее первого: вместо одной точки E_0 он выявляет область (E_1, E_2) ; кроме того, он не требует знания фактора шероховатости и величины производной — достаточно постоянства этой величины, чему соответствует горизонтальный участок зависимости $\partial(\partial\gamma/\partial E)/\partial q = E$ в интервале (E_1, E_2) . На свинце в 0,01 М растворе фтористого натрия протяженность этого участка больше 0,5 В, тогда как на платине в 0,5 М серной кислоте при потенциалах адсорбции водорода такого участка нет.

В опыте производная (II) определяется как результат деления амплитуды второй гармоники γ , $\partial^2\gamma/\partial E^2$, на емкость C . Другой путь состоит в регистрации γ на комбинационной частоте при контролируемом спектре потенциала электрода.

Сравнение эстанса при разных факторах шероховатости электрода целесообразно проводить на одном и том же электроде в виде пластины, стороны которой различаются обработкой. Признаком макроскопического влияния шероховатости, не затрагивающего состояния межфазного слоя, является подобие кривых эстанс-потенциал при изменении их масштаба.

Л и т е р а т у р а

1. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука. 1976. С. 215.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ МАЛЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ И ТОНКИХ ПЛЕНОК НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ

Л.К.Григорьева, Л.Т.Крещипина, Э.Л.Нагаев, С.П.Чижик

Всесоюзный НИ источников тока

Во многих случаях конгломераты малых металлических частиц оказываются более эффективными катализаторами, чем массивные металлические образцы того же веса. Этот факт принято объяснять сильно развитой поверхностью в таких конгломератах. В докладе показано, что существует еще одна важная причина, по которой скорость химических реакций на поверхности малых частиц может быть иной, чем на поверхности массивных образцов: химический потенциал электронов в малых частицах может быть существенно иным, чем в массивных образцах. В ряде случаев именно величиной химического потенциала определяется скорость поверхностных химических реакций.

Возможны и другие причины размерной зависимости скорости химической реакции на поверхности малых частиц. В частности, если малые металлические частицы осаждены на проводящей подложке, то при выравнивании электрохимических потенциалов электронов в частицах и подложке частицы оказываются заряженными. Соответственно возникает электрострикция, величина которой возрастает с уменьшением радиуса частицы. Если она нормального знака (т.е. соответствует растяжению), то из-за нее облегчается образование вакансий на поверхности частицы. Вакансии часто служат центрами адсорбции, что и приводит к повышенной каталитической активности частиц.

Не всегда зависимость скорости реакции от фермиевской энергии электронов носит явный характер: иногда такая зависимость может быть и неявной. В качестве примера последней ситуации можно указать прохождение тока через границу электрод/электролит, описываемое уравнением Тафеля. Постоянные в линейном соотношении между перенапряжением и логарифмом тока выражаются через ток I_0 обмена при равновесии. В рамках теории абсолютных скоростей реакций I_0 определяется через электрохимические потенциалы активированного комплекса μ_0 и частиц μ_a на поверхности соответственно. Обе указанные величины, вообще говоря, неявно зависят от энергии Ферми μ . Например, если адсорбция атомов металла на электроде происхо-

дит путем перехода электрона с атомного уровня E_a в металл, то энергия связи атома с металлом пропорциональна $\mu - E_a$. Следовательно, и μ_a должна линейно зависеть от этой разности.

Существуют прямые экспериментальные подтверждения сильной зависимости значений констант в законе Тафеля от природы металла $/I/$.

Как показано в докладе далее, энергия Ферми $\mu(R)$ в металлическом шарике радиуса $R \sim 100 \text{ \AA}$ или в пленке той же толщины отличается от ее значения в массивном образце $\mu(\infty)$ на величину $\sim 0,2-0,4 \text{ эВ}$. Следовательно, если скорость реакции экспоненциально зависит от μ/kT , то при комнатной температуре для образца малых размеров она может отличаться на шесть порядков от значений для массивного образца.

Указанное различие должно существовать не только для малых шариков, но и для тонких пленок. Так как их площадь поверхности того же порядка, что и массивных образцов, это дает возможность исключить вклад в скорость реакции от сильно развитой поверхности и установить размерную зависимость этой скорости. Систематическое экспериментальное исследование зависимости скоростей реакций от размеров электродов или катализаторов из одного и того же металла позволило бы однозначно установить, как зависят эти скорости от фермиевской энергии электронов в металле (имеется ввиду, что состояние поверхности у образцов различных размеров должно быть одно и то же).

Можно указать следующие основные физические причины размерной зависимости фермиевской энергии.

1. Ограничение области, доступной для электронов, объемом частицы вызывает пространственное квантование их кинетической энергии, повышающее ее значение. Соответственно поднимается и уровень Ферми.

2. Условия на поверхности могут быть таковы, что она будет потенциальной ямой для электронов. Тогда может возникнуть поверхностная зона проводимости, лежащая ниже объемной, или же увеличится плотность уровней внутри объемной зоны вблизи ее дна (возникает поверхностный резонанс). В обоих случаях число электронов в состояниях с малыми энергиями должно увеличиться и, следовательно, значение фермиевской энергии должно понизиться.

3. Кулоновские силы, возникающие из-за того, что на поверхности заряд электронов не полностью компенсирует заряд

ионов, увеличивают значение μ .

4. Обрыв связей поверхностных атомов с соседями на внешней стороне поверхности приводит к изменению расстояния между атомными слоями вблизи поверхности (так называемая релаксация поверхности), что тоже отражается на величине μ . В зависимости от граничных условий для электрона на поверхности энергия Ферми может как увеличиваться, так и уменьшаться при уменьшении размеров образца.

Важно указать на следующее. Граничные условия на поверхности изменяются в результате адсорбции. Она может привести к появлению резонансов, если их до адсорбции не было, или, наоборот, к их исчезновению, если они существовали до нее. В связи с этим возникает возможность самоускорения или самоторможения реакции на поверхности частицы, если она включает в себя адсорбцию как одну из своих стадий. Если, например, реакция ускоряется при понижении уровня Ферми, а адсорбция понижает его, то с ростом покрытия поверхности реакция будет ускоряться. Если же, наоборот, при той же зависимости скорости реакции от μ адсорбция повышает уровень Ферми, то реакция, наоборот, должна с ростом степени покрытия замедляться.

Методика расчета размерной зависимости энергии Ферми является обобщением примененной раньше в /2,3/. Она позволяет учесть зонную структуру энергетического спектра при произвольных граничных условиях на поверхности.

Л и т е р а т у р а

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М.: Высшая школа. 1978.
2. Нагаев Э.Л. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. С.1439.
3. Григорьева Л.К., Лидоренко Н.С., Нагаев Э.Л., Чижик С.П. // Письма в ЖЭТФ. 1986, Т. 43. С. 290; Ж. эксп. и теорет. физики. 1966. Т. 91. С. 290.

АДСОРБЦИЯ И ОКИСЛЕНИЕ α,α,ω -ТРИГИДРОПЕРФТОРАЛКАНОЛОВ-I НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В.А.Гринберг, Е.К.Тусеева, А.М.Скундин, Ю.Б.Васильев

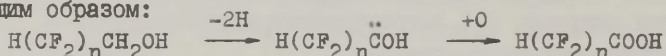
Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

В то время как адсорбция и электроокисление незамещенных алифатических спиртов явилось предметом многочисленных исследований /1,2/, электрохимическое поведение спиртов, содержащих в составе молекулы фторметиленовые группы, практически не исследовано. Имеются лишь указания на то, что электролиз I,I,7-тригидрододекафторгептанола-I на платиновом электроде в среде фторсульфоновой кислоты приводит к его непрямо-му окислению электрохимически генерируемым пероксодисульфурилдифторидом /3/. Как предполагают авторы, не прямое окисление происходит через промежуточную стадию образования альдегида.

Нами исследована адсорбция и электроокисление трех фторсодержащих спиртов: I,I,3-тригидротетрафторпропанола-I (I), I,I,5-тригидрооктафторпентанола-I (II) и I,I,7-тригидрододекафторгептанола-I (III) на платинированном платиновом электроде в кислых и щелочных растворах. Адсорбцию спиртов измеряли по методике, описанной в /1/. Потенциалы измерены и приведены относительно водородного электрода в том же растворе (E_H). Установлено, что адсорбция I (Q_H) при потенциалах двойнослойной области в 0,5 M H_2SO_4 сопровождается дегидрированием молекулы по α -углеродному атому, а количество электричества, затрачиваемое на окисление адсорбированной частицы ($Q_{ок}$), равно количеству электричества, пошедшему на ионизацию водорода, который выделяется при дегидрировании ($Q_{дег}$). Максимальное заполнение поверхности электрода составляет 0,5 монослоя. В качестве основного продукта окисления при контролируемом потенциале была обнаружена 3-гидроперфторпропионовая кислота. Совпадение значений $Q_{дег}$, ΔQ_H и $Q_{ок}$ свидетельствует о том, что на окисление выделившегося при адсорбции водорода и хемосорбированной частицы идет одинаковое количество электронов. Следовательно, каждая молекула I при адсорбции на платине занимает два адсорбционных места и более глубокой де-струкции молекулы I не происходит. Аналогичные результаты были получены для спиртов II и III. Однако заполнение поверхности электрода при одинаковых концентрациях (0,1 M) в случаях

II и III было несколько ниже, чем в случае I и составляло 0,3 и 0,2 монослоя, соответственно. Анализ потенциодинамических кривых, снятых в 0,5 М H_2SO_4 в присутствии α, α, ω -тригидроперфторалканолов-I, показывает, что имеются две области электроокисления из адсорбированного состояния: окисление на чистой поверхности платины (до области адсорбции кислорода) с максимальным током окисления при $E_T = 0,8$ В и окисление на сформировавшемся слое оксида в области $1,2 \text{ В} < E_T < 1,6 \text{ В}$. Скорости стационарного окисления I, II и III значительно ниже, чем скорости окисления незамещенных алифатических спиртов. При переходе к 0,1 М NaOH адсорбируемость фторсодержащих спиртов по сравнению с 0,5 М H_2SO_4 заметно снижается и для I составляет 0,2 монослоя, что может быть связано с увеличением адсорбции кислорода при переходе от кислых растворов к щелочным, а также с анионным характером адсорбирующихся частиц. При этом потенциалы окисления сдвигаются в отрицательную сторону.

Таким образом, схему электроокисления α, α, ω -тригидроперфторалканолов-I на платиновом электроде можно представить следующим образом:



Первой стадией процесса является хемосорбция молекулы, сопровождаемая ее дегидрированием, вторая стадия – окисление с участием различных форм адсорбированного кислорода.

При исследованиях в концентрированных растворах H_2SO_4 не обнаружено адсорбции фторсодержащих спиртов в области адсорбции кислорода, однако обнаружено торможение реакции окисления H_2SO_4 в далекой анодной области, а в качестве продуктов окисления найдены соответствующие кислоты. Последнее может свидетельствовать о том, что окисление спиртов (подобно /3/) происходит за счет пероксидных соединений, образующихся в результате окисления анионов серной кислоты.

Л и т е р а т у р а

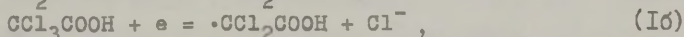
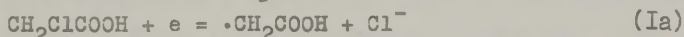
1. Bagotzky V.S., Vassilyev Yu.B. // *Electrochim. Acta*. 1967. V. 12. P. 1323.
2. Podlovchenko B.I., Petry O.A., Frumkin A.N., Hira Lal // *J. Electroanal. Chem.* 1966. V. 11. P. 12.
3. German A., Brunel D., Moreau P. // *Bull. Soc. Chim. France*. 1986. N° 6. P. 895.

**ДВОЙНОЙ СЛОЙ И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ Hg(Au)/ДМСО
В РАСТВОРАХ $[(C_4H_9)_4N]BF_4 + [(CH_3)_4N]BF_4$**

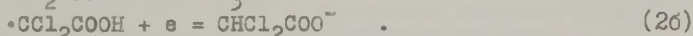
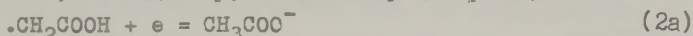
Б.Б.Дамаскин, Л.Н.Некрасов, М.Е.Доброхотова-Стерлина

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

В ходе исследования реакций электровосстановления хлоруксусной и трихлоруксусной кислот на вращающемся дисковом электроде из амальгамированного золота в растворах ДМСО, содержащих 0,05 М тетрафторбората тетрабутиламмония (ТБА) в качестве электролита фона, нами было обнаружено явление резкого ускорения электродных процессов под влиянием малых добавок в раствор солей тетраметил- и тетраэтиламмония (ТМА и ТЭА соответственно). Оно нашло свое отражение в сдвиге потенциалов полуволны необратимых одноэлектронных волн, отвечающих реакциям отщепления иона хлора



в сторону положительных значений и появлении на поляризационных кривых вторых катодных волн, ранее маскировавшихся рядом фона и, по-видимому, соответствующих реакциям



Особенно примечательным свойством ионов ТМА и ТЭА оказалась их способность воздействовать на процесс даже при содержании в растворе в весьма низких концентрациях: в некоторых случаях ускоряющий эффект проявляется уже при концентрациях ТМА 10^{-8} – 10^{-7} М, которые на 5–6 порядков ниже концентрации катионов ТБА и на 3–4 порядка ниже концентрации деполаризатора. При стандартной концентрации добавки соли ТМА $5 \cdot 10^{-4}$ М сдвиг потенциалов полуволны $\Delta E_{1/2}$ для вышеуказанных реакций (Ia), (Iб), (2a) и (2б) соответственно составляет 0,14 В; 0,24 В; 0,38 В; 0,34 В. (Сдвиг $\Delta E_{1/2}^{II}$ для вторых волн восстановления названных кислот отсчитывался от потенциала разряда фона, отвечающего той же величине тока, что и $E_{1/2}^{II}$.) В области концентраций ТМА, превышающих $1 \cdot 10^{-6}$ М, величины сдвига потенциалов полуволны линейно возрастают с ростом логарифма концентрации добавки, достигая 0,4 В для первой и

0,6 В для второй волн восстановления трихлоруксусной кислоты в 0,05 М растворе ТМА. Ускоряющее действие катионов ТЭА несколько слабее: при равных концентрациях ТМА и ТЭА катионов значения $\Delta E_{1/2}$ во втором случае примерно в полтора раза меньше.

Как показали исследования, обнаруженный эффект не является специфическим для реакций электровосстановления хлор- и трихлоруксусных кислот и проявляется при восстановлении их эфиров, а также органических веществ других классов – нитрилов (о-дипианбензол), кетонов (бензофенон). Необходимыми условиями появления ускоряющего действия добавок ТМА или ТЭА в изучаемой системе являются необратимый характер процесса и достаточно высокие отрицательные значения $E_{1/2}$ соответствующих волн.

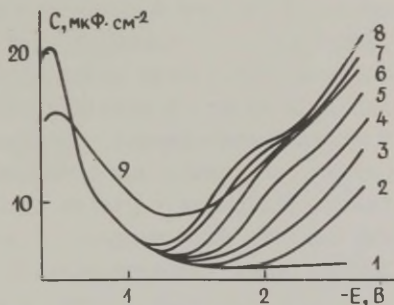
Перечисленные выше особенности влияния ТМА и ТЭА катионов на кинетику электрохимических реакций дали основание предположить, что наблюдаемые явления связаны с какими-то изменениями в строении двойного электрического слоя (ДЭС) в случае присутствия таких частиц в растворе соли ТБА в ДМСО. Это обстоятельство, а также отсутствие в литературе данных об адсорбции катионов тетраалкиламмониевых солей в растворах ДМСО побудило нас осуществить соответствующие адсорбционные исследования. Последние проводили методом измерения кривых дифференциальной емкости ДЭС на висящей ртутной капле. Использовался метод смешанного электролита при постоянной ионной силе раствора.

Как следует из представленных на рисунке С,Е-кривых, при $E > -0,9$ В катионы ТМА на поверхности ртути не адсорбируются. При $E < -0,9$ В в смешанных растворах имеет место возрастание емкости ДЭС, причем с увеличением концентрации ТМА рост емкости начинается при более положительных потенциалах и происходит значительно резче. В области потенциалов $-1,6 \div -2,2$ В на С,Е-кривых имеется горб, по-видимому отвечающий пику адсорбции-десорбции катионов ТБА, которые в более отрицательной области потенциалов полностью вытесняются из ДЭС, если концентрация ТМА превышает $7 \cdot 10^{-4}$ М.

На основе полученных данных были рассчитаны значения заряда поверхности электрода q и заряда специфической адсорбции ионов ТМА q_1 как функции потенциала электрода, а также компоненты скачка потенциала ψ_u и ψ_o в ДЭС. Установлено, что несмотря на отсутствие поверхностной активности катионов ТМА и ТБА на незаряженной поверхности ртути в ДМСО, при потенциа-

лах $E < -0,9$ В имеет место сильная специфическая адсорбция катионов ТМА, возрастающая по мере сдвига потенциала в сторону отрицательных значений и приводящая к перезарядке поверхности электрода. Полученные данные хорошо описываются моделью Грэма-Парсонса /1,2/, в соответствии с которой реализуются линейные зависимости величин $\phi_q = \ln(q_1/mc) + F\psi_0/RT$ и ψ_u от q_1 . При этом, в отличие от других систем /3/, отклонений от линейности в точках, соответствующих перезарядке, на графиках $\phi_q - q_1$ и $\psi_u - q_1$ не наблюдается.

Рис. С, Е-кривые в растворе 0,05м М $[(CH_3)_4N]BF_4 + 0,05(1-m)$ М $[(C_4H_9)_4N]BF_4$ в ДМСО при значениях m: 1 - 0; 2 - 0,0002; 3 - 0,002; 4 - 0,005; 5 - 0,014; 6 - 0,04; 7 - 0,11; 8 - 0,2; 9 - 1,0.



Сопоставляя между собой данные кинетических и адсорбционных измерений, можно сделать вывод о том, что в основе эффекта ускорения необратимых катодных процессов в ДМСО малыми добавками катионов ТМА и ТЭА лежит их специфическая адсорбция на поверхности ртути и вытеснение катионов ТБА из ДЭС. Можно предположить, что непосредственной причиной наблюдаемого кинетического эффекта служит изменение ψ_1 -потенциала.

Л и т е р а т у р а

1. Grahame D.C., Parsons R. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 1291.
2. Parry J.M., Parsons R. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59, P. 241.
3. Damaskin B., Palm V., Väärtmä M. // J. Electroanal. Chem. 1976. V. 70. P. 103.

МОДЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ АДсорбЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ
АНИОНОВ МОНО-, ДИ- И ТРИХЛОРАЦЕТАТА
НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Б.Б.Дамаскин, И.А.Панкратова, С.Л.Дяткина

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Адсорбционное поведение анионов CCl_3COO^- , $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$ и $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ изучалось нами методом измерения кривых дифференциальной емкости и электрокапиллярных кривых из смешанных растворов с постоянной ионной силой, поскольку именно эти системы оказываются наиболее информативными с точки зрения выбора адекватной модели двойного слоя. Восстановление три- и дихлорацетатанионов, протекающее с отщеплением Cl^- при не слишком отрицательных потенциалах ртутного электрода значительно осложняет изучение адсорбируемости этих анионов, сузкая область потенциалов, в которой могут проводиться измерения кривых дифференциальной емкости.

Адсорбционное поведение изученных анионов было проанализировано в рамках модели Грэма-Парсонса (ГП) и Алексеева-Попова-Колотыркина (АПК). Найденные значения адсорбционных параметров модели ГП для анионов CCl_3COO^- и $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$ обнаруживают следующие закономерности: энергия адсорбции $\ln \frac{1}{q}$ практически не зависит от заряда электрода q , а адсорбированные частицы практически не взаимодействуют между собой ($B_q \approx 0$ при всех q).

В этих условиях в рамках модели ГП следует ожидать, что величина $(\partial \psi_u / \partial X) = 1/K_{12} \approx 0$, где ψ_u - скачок потенциала в плотной части двойного слоя, а K_{12} - интегральная емкость пространства между внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца. Действительно, как показывает расчет в пределах точности определения величин X методом графического дифференцирования, зависимости $(\psi_u, X)_q$ представляют собой горизонтальные линии.

Условие $1/K_{12} \approx 0$, т.е. $K_{12} \rightarrow \infty$, означает, что внутренняя плоскость Гельмгольца совпадает с внешней. Следовательно, в рамках модели ГП энергия адсорбции этих анионов определяется только независимым от заряда электрода эффектом выжимания, а их латеральное взаимодействие полностью экранируется катионами диффузного слоя.

Расчет по формулам модели ГП с использованием найден-

ных адсорбционных параметров позволил нам сопоставить экспериментальные и модельные значения емкости, двумерного давления и величин специфической адсорбции. Из сопоставления этих данных видно, что наблюдается значительное отклонение экспериментальных значений от модели ГП, которое увеличивается с ростом концентрации хлорзамещенного аниона и при этом превышает возможные ошибки эксперимента.

Сопоставление полученных экспериментальных данных с выводами модели АПК показало, что независимость энергии адсорбции от электрической переменной ($\ln \beta \psi$ от ψ_u) для анионов три- и дихлорацетата в рамках этой модели можно рассматривать лишь в качестве довольно грубого приближения. В действительности энергия адсорбции проходит через максимум при $\psi_u \approx 0,1$ В. Ее уменьшение при более отрицательных ψ_u вызвано электростатическим взаимодействием этих анионов с зарядом электрода, а уменьшение $\ln \beta \psi$ при более положительных ψ_u объясняется возрастанием энергии двойнослойного конденсатора при замене поверхностно-активных анионов анионами фона F^- , поскольку последние обеспечивают более высокую емкость плотного слоя. Это явление аналогично вытеснению специфически адсорбирующихся катионов тетрабутиламмония поверхностно-неактивными катионами Na^+ в катодной области потенциалов /I/. Уменьшение $C_{O_2}^0$ при замене F^- , например, на $CHCl_2COO^-$, в свою очередь, обусловлено частичным проникновением радикала $CHCl_2^-$ в плотную часть двойного слоя. В то же время электрические центры адсорбированных ионов дихлорацетата расположены практически на внешней плоскости Гельмгольца. На это указывают малые значения параметров $B\psi$ и P .

В рамках модели АПК с найденными параметрами нами были рассчитаны величины специфической адсорбции, емкости, двумерного давления, потенциала и заряда электрода. Сравнение экспериментальных данных с модельным расчетом позволяет сделать вывод, что модель АПК обеспечивает значительно лучшее согласие с опытными данными по сравнению с моделью ГП, объясняя, в частности, снижение емкости в области максимальной адсорбции анионов и ее повышение при более положительных и более отрицательных потенциалах. Наблюдаемые расхождения между расчетом и опытом на емкостных кривых в случае трихлорацетата можно связать как с неточностью определения параметров в модели АПК, обусловленной узким интервалом доступных для измерения потенциалов, так и с возможнос-

тью образования ионных пар в адсорбционном слое /2/.

В отличие от анионов трихлорацетата и дихлорацетата, ион монохлорацетата является устойчивым вплоть до потенциалов полной десорбции. Обработка полученных данных в соответствии с моделью ГП показала, что для монохлорацетат-иона сохраняется зависимость энергии адсорбции $\ln a_2$ от заряда электрода q . При этом, как и следовало ожидать, зависимости скачка потенциала в плотной части двойного слоя от величины адсорбции при различных зарядах электрода уже не являются горизонтальными линиями. Для положительных значений q величина энергии адсорбции монохлорацетата несколько превосходит соответствующие значения для ди- и трихлорацетат-анионов, однако отличная от нуля положительная величина второго вириального коэффициента B приводит к усилению отталкивательного взаимодействия анионов $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ и к уменьшению их адсорбируемости.

Данные по специфической адсорбции всех исследованных анионов приведены на рисунке.

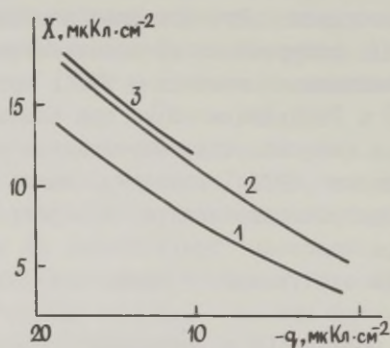


Рис. Зависимость величины специфической адсорбции от заряда электрода: 1 - $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$; 2 - $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$; 3 - CCl_3COO^- . Мольная добавка $m = 0,1$.

Л и т е р а т у р а

1. Карпов С.И., Дамаскин Б.Б., Дяткина С.Л. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 507.
2. Дамаскин Б.Б., Перченко О.А., Дяткина С.Л. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1203.

ГИДРОФОБНЫЕ ЭФФЕКТЫ В АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Ф.И.Данилов, С.А.Панасенко

Днепропетровский химико-технологический институт
им.Ф.Э.Дзержинского

Адсорбционные измерения, являясь важным компонентом электрохимических исследований, позволяют получить информацию о природе и интенсивности в системе адсорбат-адсорбент - растворитель, а также структуре поверхностного слоя. Температурно-адсорбционным методом установлено, что термодинамические параметры (ТП) адсорбции ряда монофункциональных ПАВ на ртутном электроде линейно зависят от числа метильных групп в линейной алифатической цепи (n). Эти зависимости аппроксимируются уравнениями типа:

$$\Delta \bar{G}_a^0 = \Delta \bar{G}_f^0 + n \Delta \bar{G}_1^0,$$

где $\Delta \bar{G}_1^0$ и $\Delta \bar{G}_f^0$ - вклады метильной и функциональной групп, соответственно.

Ингредиенты стандартных величин свободной энергии ($\Delta \bar{G}_a^0$), энтальпии ($\Delta \bar{H}_a^0$) и энтропии ($\Delta \bar{S}_a^0$) адсорбции для нормальных спиртов, кислот и кетонов представлены в таблице.

| ПАОВ | $\Delta(\Delta \bar{G}_{O_1}^0)$ | $\Delta(\Delta \bar{G}_{O_f}^0)$ | $\Delta(\Delta \bar{H}_{O_1}^0)$ | $\Delta(\Delta \bar{H}_{O_f}^0)$ | $T\Delta(\Delta \bar{S}_{O_1}^0)$ | $T\Delta(\Delta \bar{S}_{O_f}^0)$ | λ_f | λ_1 |
|---------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------|
| Спирты | -3,9 | 0 | -1,04 | -6,7 | 2,86 | -6,7 | 1,6 | 1,1 |
| Кислоты | -3,8 | -3,9 | -0,94 | -8,7 | 2,86 | -4,8 | 4,1 | 0,4 |
| Кетоны | -3,7 | -3,0 | - | - | - | - | - | - |

Отметим, что если вклад фрагментов гидрофобных радикалов в величины ТП аналогичен, то соответствующие параметры функциональных групп отличаются, что отвечает росту специфического взаимодействия со ртутью в ряду $-OH < -CO < -COOH$. Из полученных данных следует, что адсорбционные процессы экзотермичны и сопровождаются увеличением энтропии, а также, что аттракционное взаимодействие (λ_f и λ_1), определяемое размером и структурой гидрофобного радикала, а также природой функциональной группы увеличивается с ростом температуры.

Объяснение совокупности наблюдаемых эффектов дано в рамках статистико-термодинамической теории, предполагающей гидрофобную гидратацию органических соединений в водном раство-

ре. Рассмотрена модель адсорбции ПАВ, сопровождающаяся понижением гидрофобной гидратации и возникновением гидрофобного взаимодействия углеводородных радикалов. В случае ртутного электрода роль адсорбционной фазы выполняет поверхностный слой воды, структура которого определяется наличием значительного числа водородных связей, промотированных неполярным электродом, и существенно отлична от объемной. Гидрофобные эффекты носят кооперативный характер и адсорбцию можно представить как взаимодействие модифицированного поверхностного слоя воды с дифильной молекулой, окруженной структурированным слоем. Последний при этом частично разрушается, что вызывает рост энтропии, линейно зависящей от величины n .

В отличие от границ вода-воздух, вода-масло гидрофобные радикалы адсорбированных на электроде молекул находятся в сфере влияния молекул воды, следствием чего является возникновение гидрофобного взаимодействия радикалов и отклонение экспериментальных изотерм от уравнения Ленгмюра. Физическая природа гидрофобных взаимодействий дает четкие критерии их идентификации - $(\Delta \lambda / \Delta T) > 0$, а также существенная зависимость от состояния структуры растворителя. Экспериментальные данные по влиянию анионов и катионов фона, потенциала электрода, а также температуры на λ позволяют сделать вывод о преимущественно гидрофобном характере взаимодействий в поверхностном слое.

В соответствии с рассматриваемой моделью переход от границ электролита со ртутью к более гидрофильным электродам, структура поверхностного слоя которых все в меньшей степени связана с наличием водородных связей, гидрофобное взаимодействие (а следовательно, постоянная a в изотерме Фрумкина) должно усиливаться, что и наблюдается на опыте. Отметим также, что анализ наших и литературных данных по адсорбционным параметрам нормальных спиртов на $Hg, Bi, Cd, Sn, Ga, Ga-Tl$ показывает, что с увеличением гидрофильности величины $\Delta \bar{G}_1^0$ уменьшаются. Поскольку вклад энергии $Me-H_2O$ в значение $\Delta \bar{G}_a^0$ учитывается величиной $\Delta \bar{G}_r^0$, то обнаруженная тенденция в соответствии с обсуждаемой моделью очевидно также вызвана изменениями в структуре поверхностного слоя и этот эффект необходимо учитывать при обсуждении влияния степени гидрофильности металла на адсорбируемость органических соединений. Отметим также, что экстраполяция зависимости $\Delta \bar{G}_a^0(n)$ на $n = 0$ для спиртов позволяет оценить величину энергии адсорбции воды на данном металле.

ДВОЙНОЙ СЛОЙ НА ДИПОЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ И ТЕОРИЯ ГИДРАТАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

П.Г. Джавахидзе, А.А. Корнышев, В.Г. Левадный

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина АН СССР
Институт проблем кибернетики АН СССР

В ряде теоретических работ было показано, что гидратационные (структурные) силы, действующие между гидрофильными поверхностями на малых расстояниях являются результатом электростатического взаимодействия поверхностных диполей, разделенных средой, обладающей свойством нелокальной поляризуемости /1/.

Указанные теоретические работы используют допущение о равномерном распределении диполей по поверхности (модель размазанных диполей). В настоящей работе мы проанализируем влияние дискретности поверхностных диполей на гидратационные силы. Необходимость такого исследования обусловлена рядом причин. Во-первых, следует проверить, насколько критично для теории гидратационных сил пренебрежение дискретностью.

Далее, указанные теории смогли объяснить происхождение и некоторые свойства структурных сил. Однако, целый ряд свойств остался необъясненным. В частности, не понятно, почему отличается характерная длина спадения структурных сил для коллоидных и липидных систем; почему происходит изменение структурных сил в липидных системах при фазовом переходе "гель-жидкий кристалл" /2/.

Еще одна причина связана с сомнениями в необходимости обязательного привлечения методов нелокальной электростатики для объяснения физической природы структурных сил. Слой равномерно распределенных по поверхности диполей в рамках классической электростатики не создает вне слоя электрическое поле, в то время, как дискретная решетка диполей образует такое поле. Возникает вопрос - не приведет ли учет дискретности диполей к альтернативному объяснению происхождения структурных сил в рамках классической локальной электростатики.

В настоящей работе получено общее аналитическое выражение для электрического потенциала, создаваемого в нело-

кально поляризующейся среде дипольной решетки, помещенной вблизи границы раздела среды с обычным локальным диэлектриком.

Получено также выражение для энергии взаимодействия двух таких дипольных решеток, которое состоит из 3 экспоненциальных членов. Один из этих членов, обусловленный эффектами нелокальной поляризуемости среды, соответствует энергии взаимодействия, получаемой в рамках модели "размазанных" диполей. Причем, в случае несоизмеримых решеток, либо соизмеримых, но повернутых друг относительно друга на случайный угол, этот вклад является единственным.

Если же рассматриваемая система состоит из двух соизмеримых дипольных решеток, то в выражении для энергии взаимодействия появляются еще два экспоненциальных слагаемых. Один из них описывает только эффекты дискретности (его характерная длина спада определяется размером ячейки решетки).

Третий член является результатом совместного влияния дискретности и нелокальности на энергию взаимодействия. В зависимости от взаимного расположения решеток, эффекты дискретности могут приводить как к отталкиванию, так и к притяжению. Минимум энергии достигается, если узлы одной решетки расположены против центров другой. В общем случае энергетический профиль взаимодействия дискретных дипольных решеток определяется отношением размера элементарной ячейки решетки к характерной длине корреляций флуктуаций поляризации среды. На малых расстояниях решетки всегда притягиваются, на больших — отталкиваются.

Таким образом, дискретная природа поверхностных диполей оказывает влияние на взаимодействие гидрофильных поверхностей только в случае, если диполи различных поверхностей образуют соизмеримые параллельные решетки. Тогда дискретность приводит к тому, что на малых расстояниях поверхности притягиваются.

Л и т е р а т у р а

1. Cevc G. //Chem. Scripta. 1985. V. 25. P. 96.
2. Rand R., Das S. Parsegian V. //Chem. Scripta. 1985. V. 25. P. 15.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ИЗОМЕРНЫХ БУТАНДИОЛЕЙ И ПРОПАНДИОЛЕЙ НА ПАРАМЕТРЫ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Дж.И.Джапаридзе, З.А.Хуцишвили

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Известно, что диполи растворителя при попадании из объема раствора в плотную часть двойного электрического слоя (ДЭС) подвергаются существенному изменению из-за диэлектрического насыщения. Представляет интерес установление корреляции между структурными особенностями растворителя и параметрами ДЭС. При замене одного растворителя другим одновременно меняется множество факторов, что осложняет установление упомянутой выше корреляции.

Поэтому в качестве растворителей нами были выбраны изомерные бутандиолы: бутандиол-1,2 (БД-1,2), бутандиол-2,3 (БД-2,3), бутандиол-1,3 (БД-1,3) и бутандиол-1,4 (БД-1,4). Основные физико-химические параметры этих изомеров являются идентичными. Результаты спектроскопических исследований показали, что отличие между ними обусловлено водородными связями. В первых двух растворителях, наряду с внешнемoleкулярными водородными связями, имеется также внутримoleкулярная водородная связь между OH-группами соседних атомов углерода, тогда как в двух последних внутримoleкулярные связи отсутствуют и имеются только внешнемoleкулярные водородные связи /1,2/. Аналогичная картина наблюдается в пропандиоле-1,2 (ПД-1,2) и пропандиоле-1,3 (ПД-1,3). Ранее нами было найдено, что параметры ДЭС ПД-1,2 и ПД-1,3 существенно отличаются /3,4/.

Строение границы раздела ртути с указанными растворителями изучалась нами методом обработки С, Е-кривых, полученных на низкочастотном импедансном мосту /5/ при температуре 25°C. На основе концентрационной и частотной зависимости диффузных минимумов разбавленных растворов КГ были установлены потенциалы нулевых зарядов (пнз) указанных систем. В работе приведены значения пнз, пересчитанные на водный насыщенный каломельный электрод.* Значения пнз представлены в таблице. В ко-
ж) В качестве электрода сравнения нами применялся насыщенный каломельный электрод, приготовленный на этиленгликоле, потенциал которого сохраняет постоянное значение / 6 /.

торой приводятся также данные для других диолов и воды.

Сдвиг величины пнз ртути в диолах, по сравнению с пнз ртути в воде, в область менее отрицательных потенциалов позволяет заключить, что диолы расположены к поверхности ртутного электрода положительными концами диполя в большей степени, чем вода. Однако из таблицы следует, что такое смещение потенциала более ярко проявляется в диолах с ОН-группами у соседних углеродных атомов (ПД-1,2; БД-1,2 и БД-2,3). Условно их назовем I группой диолов. В этих растворителях, как уже отмечалось /1,2/, наряду с межмолекулярными водородными связями имеются и внутримолекулярные водородные связи между ОН-группами. Одновременно эти же ОН-группы заняты в межмолекулярных водородных связях с соседними молекулами, находящимися со стороны объема раствора. По-видимому, наличие внутримолекулярных водородных связей уменьшает валентный угол связи С-ОН относительно связи С-С, препятствуя тем самым сближению групп ОН с поверхностью электрода. Преимущественная ориентация растворителей I группы положительными концами диполей к поверхности раздела фаз приводит к существенному смещению пнз ртути в сторону положительных потенциалов.

В диолах II группы (ПД-1,3; БД-1,3 и I,4), в которых ОН группы не находятся у соседних атомов углерода, исключаются внутримолекулярные водородные связи /1,2/. Отсутствие последних увеличивает валентный угол связи С-ОН относительно связи С-С. ОН группы сближаются с поверхностью электрода, обуславливая более отрицательные значения пнз ртути в диолах II группы, по сравнению с диолами I группы. Значения пнз в диолах II группы близки к величине пнз ртути в воде. Предположение о более близком расположении ОН групп диолов II группы относительно поверхности подтверждается также сопоставлением величин минимальных емкостей C^1 на С,Е-кривых. C^1 в ПД-1,3 существенно превосходит величину C^1 в ПД-1,2 (табл.), что указывает на близость расстояния от поверхности электрода до внешней плоскости Гельмгольца в ПД-1,3. Такое различие в величинах C^1 для БД-1,4 и I,2 уже не наблюдается, что очевидно обусловлено тем, что при переходе от ПД к БД размер молекулы становится решающим в определении толщины плотной части двойного слоя. Таким образом, структурные особенности изомеров диолов находят свое логическое отражение в параметрах двойного электрического слоя.

Нами на основе данных разбавленных растворов КФ в I,2- и I,4-БД была проверена применимость теории Гуи-Штерна -

Параметры двойного электрического слоя в изомерных диолах.

| группа | растворитель | плнз ртути, В | $C, \text{мкФ/см}^2$ | ε лит. | ε эф | $\varepsilon_{\text{эф}}/\varepsilon$ |
|--------|------------------|-------------------|----------------------|--------------------------|------------------|---------------------------------------|
| I | ЭГ | $0,330 \pm 0,005$ | $10,6 \pm 0,1$ | $38,7(20^\circ\text{C})$ | 44,9 | 1,16 |
| | ПД-I,2 | $0,325 \pm 0,005$ | $9,4 \pm 0,1$ | $32,0(20^\circ\text{C})$ | 30,1 | 1,04 |
| | ВД-I,2 | $0,335 \pm 0,005$ | $8,6 \pm 0,1$ | $22,4(25^\circ\text{C})$ | 32,8 | 1,40 |
| | ВД-2,3 | $0,330 \pm 0,005$ | $8,8 \pm 0,1$ | | | |
| II | ПД-I,3 | $0,395 \pm 0,005$ | $10,3 \pm 0,1$ | $35,0(20^\circ\text{C})$ | 35,0 | 1,00 |
| | ВД-I,3 | $0,365 \pm 0,005$ | $8,6 \pm 0,1$ | $28,2(25^\circ\text{C})$ | 30,1 | 1,06 |
| | ВД-I,4 | $0,385 \pm 0,005$ | $9,2 \pm 0,1$ | $30,2(30^\circ\text{C})$ | 30,2 | 1,00 |
| | H ₂ O | 0,425 | 16,0 | $81,0(20^\circ\text{C})$ | 81,0 | 1,00 |

В рамках теории была проанализирована зависимость величин I/C от I/\sqrt{C} (где C и c — емкость электрода и концентрация электролита, соответственно) и было найдено, что для растворов I группы наблюдается некоторое увеличение диэлектрической постоянной, рассчитанной по теории ГШГ, а для II группы растворителей $\varepsilon_{\text{эф}}$ совпадает с объемной (табл.). С учетом экспериментально определенных значений ε , теория ГШГ во всех случаях удовлетворительно выполняется. В настоящее время не представляется возможным объяснение такого деления растворителей по совпадению величины ε .

Л и т е р а т у р а

1. Вис Н. // *Ann.Chim.* 1963. V. 8. P. 431.
2. Левин В.В., Подловченко Т.Л. // *Ж.структурной химии.* 1969. Т.10. С.749; 1970. Т.11. С.766.
3. Джапаридзе Дж.И., Чагелишвили В.А., Хуцишвили З.А. // *Сообщения АН ГССР.* 1986. Т. 120. С. 105.
4. Джапаридзе Дж.И., Чагелишвили В.А., Хуцишвили З.А. // *Электрохимия.* 1987. Т.23. С. 1342.
5. Чагелишвили В.А., Джапаридзе Дж.И. // *Сообщения АН ГССР.* 1976. Т. 82. С. 617.
6. Джапаридзе Дж.И., Тедорадзе Г.А., Джапаридзе Ш.С. // *Электрохимия.* 1969. Т. 5. С. 955.

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ
В ПРОЦЕССЕ РАСТВОРЕНИЯ ИРИДИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА
(ПО ДАННЫМ РАДИОМЕТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ)

И.М. Джуглай, А.Н. Чамоданов, Р.М. Лазоренко-Маневич,
Л.А. Соколова, В.А. Шепелин, Я.М. Колотыркин

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л.Я. Карпова

Согласно современным представлениям, активное растворение ряда переходных металлов в водных средах протекает через промежуточную равновесную стадию образования поверхностных комплексов MeOH . Было выяснено, что этот процесс может ускоряться в случае одновременного протекания на металле катодной реакции восстановления кислородсодержащих окислителей /1,2/.

Нами исследовались закономерности активного растворения иридия в присутствии окислителей, а также закономерности растворения пассивного иридия. Параллельно в этих условиях с использованием методов спектроскопии электроотражения (ЭО) и эллипсометрии исследовалась адсорбция кислородсодержащих частиц на электроде. Выбор иридия в качестве объекта исследования был обусловлен следующими соображениями: (а) крайне низкие скорости активного растворения этого металла в отсутствие окислителя позволяют более четко, чем в случае неблагородных металлов, оценить влияние окислителя на коррозионную реакцию; (б) высокая устойчивость иридия против окисления и, соответственно, пассивации позволяет исследовать активное растворение металла при потенциалах термодинамической устойчивости воды, т.е. в отсутствие побочной реакции выделения H_2 . Оба эти обстоятельства существенно облегчают применение *in situ* оптических методов изучения состояния поверхности металла.

Исследовались иридиевые электроды двух типов, массивные и пленочные¹, изготовленные методом катодного вакуумного напыления иридия на титановую подложку (толщина покрытия 0,15 мкм). Скорость их растворения определялась в ходе эксперимента в непрерывном режиме с помощью радиометрического метода. Оптико-электрохимические измерения проводились с ис-

*) Авторы благодарят Г.Н. Мансурова и С.И. Нефедкина за изготовление пленочных электродов.

пользованием электродов из полированной иридиевой жести.

Выявлены следующие закономерности:

При потенциалах $E < 0,6-0,7$ В по о.в.э. скорость растворения иридия i_{Ir} в отсутствие окислителей ниже чувствительности определения ($\sim 10^{-12}$ А/см²). В растворах, содержащих такие окислители как O_2 , H_2O_2 , ClO_3^- , иридий способен растворяться в активном состоянии со скоростью, пропорциональной току их восстановления и не зависящей от их природы, а также от природы фоновго электролита (I и H_2SO_4 , $HClO_4$, HCl , $NaOH$). При этом выход растворенного металла по катодному току восстановления окислителя i_{Ir}/i возрастает экспоненциально со смещением потенциала в анодную сторону и, например, вблизи $E = 0,3$ В в I и H_2SO_4 или HCl составляет величину порядка 10^{-4} . При превышении концентрации окислителя критического значения i_{Ir} резко снижается; одновременно изменяется кинетика восстановления окислителя. Обнаружено также, что некоторые окислители (ионы $S_2O_8^{2-}$, Fe^{3+}) не оказывают влияния на кинетику активного растворения иридия.

В области потенциалов активно-пассивного перехода ($E = 0,6-1,0$ В) иридий способен растворяться с измеримой скоростью ($i_{Ir} \leq 10^{-9} - 10^{-8}$ А/см²) и при отсутствии в растворе окислительной компоненты. В этой области скорость растворения металла слабо возрастает с повышением потенциала, концентрации и pH электролита и не зависит от природы аниона. В пассивной области ($E = 1,0-1,2$ В) кинетика растворения практически не зависит от потенциала и состава раствора. Дальнейший рост потенциала приводит к увеличению i_{Ir} , сначала небольшому (пассивно-транспассивный переход), а по достижении потенциалов начала выделения O_2 ($E > 1,4$ В) — более резкому (перепассивация).

Эллипсометрические измерения показали, что начало поверхностного окисления электрода ($E = 0,6-0,7$ В) совпадает по потенциалам с началом области активно-пассивного перехода на кривой растворения. Характер кислородного покрытия определяет в значительной мере кинетику коррозионного процесса и в других областях потенциалов.

В спектрах ЭО, полученных при частоте модуляции 30 Гц и амплитуде 70 мВ, наиболее интенсивная отрицательная полоса при энергиях 3,8–4,4 эВ, появляющаяся при $E > 0,4$ В, связана, как можно показать, с электромодуляцией заполнения поверхности водой, образующей при адсорбции на Ir поверхно-

тные комплексы с переносом заряда (ПКПЗ). Интенсивность этой полосы переноса заряда (ППЗ) сначала растет, затем проходит через максимум при $E \approx 1,0$ В и далее уменьшается; одновременно снижается энергия ППЗ. Добавки анионов SO_4^{2-} в кислый раствор, не оказывая заметного влияния на потенциодинамическую (50 мВ/с) вольтамперную кривую, существенно увеличивают интенсивность ППЗ и емкость, измеряемую в тех же условиях, что и ЭО, при $E = 0,5-1,0$ В. Добавки окислителя (H_2O_2) не влияют на спектры ЭО.

Совокупность данных указывает на наличие явного параллелизма между влиянием анионов фона на емкость Ir и интенсивность ППЗ, т.е. адсорбционную pseudоемкость воды, и их влиянием на скорость коррозии Ir (см. таблицу). Тот факт, что окислитель резко ускоряет активное растворение Ir, не оказывая, в то же время, влияния на спектр ЭО, т.е. на концентрацию ПКПЗ, свидетельствует об участии в реакции растворения Ir каких-то адсорбированных кислородсодержащих частиц, являющихся промежуточными, а не конечными продуктами восстановления окислителя.

Таблица

| Раствор | E, В | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
|---|-----------------------------|-----|-----|-----|
| 0,1 н H_2SO_4 , рН 1,36 | $i_{Ir} \cdot 10^8, A/cm^2$ | 2,5 | 6,2 | 8,9 |
| | $\Delta R/R \cdot 10^4 \%$ | 2,0 | 2,4 | 3,0 |
| 0,1 н $H_2SO_4 + 1$ н Na_2SO_4 , рН 1,42 | $i_{Ir} \cdot 10^8, A/cm^2$ | 7,1 | 9,2 | 11 |
| | $\Delta R/R \cdot 10^4 \%$ | 4,4 | 6,8 | 6,6 |
| 0,2 н $H_2SO_4 + 6,6$ н $(NH_4)_2SO_4$, рН 1,46 | $i_{Ir} \cdot 10^8, A/cm^2$ | 15 | 21 | 17 |

* Значения ЭО даны для энергии максимума ППЗ.

Л и т е р а т у р а

1. Горячкин В.А., Флорианович Г.М., Колотыркин Я.М. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 218. С. 604.
2. Михайловский Ю.Н., Попова В.М. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. С. 1165.

МЕТОД ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СЕРЕБРЯНОГО И ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА

А.В.Ермушев, Т.В.Мурзина, С.К.Сигалаев

Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

В настоящее время экспериментальные исследования оптическими методами различных явлений, протекающих на границе раздела металл-электролит, представляют собой быстро развивающуюся область электрохимии. При этом из всех оптических методов наиболее удобным, по-видимому, является метод, заключающийся в регистрации оптической второй гармоники (ВГ), вследствие простоты выделения полезного сигнала и наличия в нем информации о нелинейных электродинамических свойствах границы раздела.

При взаимодействии интенсивного электромагнитного поля со средой в ней наводится дополнительная поляризация, представляемая рядом Тейлора

$$P = \chi^{(1)} \vec{E}(\omega) + \chi^{(2)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \chi^{(3)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \dots$$

Член второго порядка в этом выражении и отвечает за генерацию ВГ на удвоенной частоте 2ω . В дипольном приближении в объеме среды, не имеющей центра инверсии, $\chi^{(2)} = 0$. Поскольку металлы и электролит являются центросимметричными средами, то в пренебрежении мультипольными членами более высокого порядка, чем дипольный, сигнал ВГ должен формироваться в приграничном слое, в котором отсутствует центр инверсии. Эта область включает несколько приповерхностных монослоев металла и примерно такой же толщины слой прилегающего электролита. Поскольку $\chi^{(2)}$ для электролита на несколько порядков меньше, чем для металлов, то сигнал ВГ формируется в приповерхностном слое металла, свойства которого могут быть сильно изменены наличием адсорбированных частиц и скачка потенциала на границе металл-электролит $/I, 2/$.

На рис. представлена экспериментальная зависимость интенсивности ВГ $I_{2\omega}$ от потенциала электрода E для гладких поверхностей серебра и золота, из которых видно, что сигнал ВГ зависит как от потенциала электрода, так и от состава электролита. Полученная в эксперименте сходная форма зависимостей $I_{2\omega} - E$ для серебряного и золотого электродов в растворах поверхностно-неактивных электролитов (независимость $I_{2\omega}$ от E при $E < E_{\text{ПНЗ}}$ и возрастание при $E > E_{\text{ПНЗ}}$) по-видимому связана с единым механизмом влияния потенциала электрода на сигнал ВГ.

Такой причиной, как и для сигнала электроотражения /3/, является, по-видимому, участие в формировании сигнала ВГ поверхностных состояний, существующих как на золоте, так и на серебре /4/. Изменение скачка потенциала на межфазной границе приводит к изменению положения зоны поверхностных состояний (ПС) относительно уровня Ферми металла /3/ и тем самым к изменению заполнения ПС; согласно /3/ при $E < E_{\text{пнз}}$ зона ПС находится ниже уровня Ферми и полностью заполнена, а при $E > E_{\text{пнз}}$ она свободна и поднимается над уровнем Ферми с ростом E , как следствие при $E > E_{\text{пнз}}$ возможен эффективный резонансный механизм формирования ВГ (в эксперименте $\hbar\omega = 1,24$ эВ), связанный с переходом электрона из зоны объемных состояний в зону ПС, в то время, как при $E < E_{\text{пнз}}$ этот механизм невозможен. Из рис. видно, что зависимость $I_{2\omega}$ - E хорошо следует вышеописанной картине. Сдвиг $E_{\text{пнз}}$ при хемосорбции на электроде должен приводить в этом случае к соответствующему сдвигу положения ПС и к соответствующему сдвигу зависимости $I_{2\omega}$ - E , что и наблюдается в эксперименте (см. рис.). Хемосорбция анионов, кроме сдвига $E_{\text{пнз}}$, может влиять и на геометрическую структуру приповерхностных слоев металла, что в конечном итоге отразится и на величине $I_{2\omega}$ в зависимости от типа хемосорбирующегося иона.

Подтверждением изменения геометрической структуры приповерхностных слоев электрода является обнаруженное в эксперименте изменение азимутальной зависимости $I_{2\omega}(\psi)$ (ψ - угол поворота относительно нормали к поверхности электрода) при изменении потенциала монокристаллического (грань (III)) электрода и состава электролита. При полном обороте электрода вокруг оси, перпендикулярной к поверхности, на зависимости $I_{2\omega}$ - E наблюдается шесть максимумов и минимумов при $E > E_{\text{пнз}}$ и три максимума и минимума при $E < E_{\text{пнз}}$. Экспериментальное исследование азимутальной зависимости ВГ на гранях (III) и (100) монокристалла серебра к тому же подтвердило корректность предположения о пренебрежимом вкладе в сигнал ВГ квадрупольного члена как из объема, так и из поверхностного слоя серебра, т.е. в этом случае удается отделить эти вклады как друг от друга, так и от вклада дипольного члена из поверхностного слоя.

В настоящей работе исследовалась также и термодинамически неустойчивая свежееобразованная шероховатая поверхность серебряного электрода, полученная при помощи окислительно-восстановительного цикла, предложенного в /5/. Также, как в /5/, было обнаружено то, что релаксация такой поверхности при

$E > E_{\text{ПНЗ}}$ приводит к подавлению локальных поверхностных плазмонов и тем самым к необратимому спаду гигантских локальных токов фотоэмиссии и гигантского комбинационного рассеяния света адсорбированными молекулами, в настоящей работе также было обнаружено аналогичное поведение сигнала гигантской ВГ: при увеличении степени шероховатости поверхности сигнал ВГ гигантски увеличивается (на 4–5 порядка), при релаксации же свежеобразованной шероховатой поверхности он значительно (более, чем на порядок) необратимо уменьшается.

В заключение отметим, что наступающий вслед за подъемом спад $I_{2\omega}$ при достаточно положительном E (см.рис.) связан с началом окисления поверхности электродов.

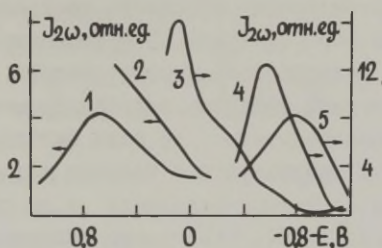


Рис. Зависимость интенсивности сигнала ВГ от E гладких золотого поликристаллического (1), (2) и серебряного монокристаллического (грань (100)) (3)–(5) электродов. Потенциал приведен относительно нас. хлор-серебряного электрода. $\lambda = 1064$ нм. Используемые реактивы и вода отвечали требованиям, предъявляемым при импедансометрических измерениях. (1), (3) – $0,01$ М Na_2SO_4 , (2), (5) – $0,01$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,01$ М NaI , (4) – $0,01$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-4}$ М NaI .

Л и т е р а т у р а

1. Акципетров О.А., Милина Е.Д. // Письма в ЕЭТВ. 1983. Т. 38. С. 442.
2. Lee C.H., Chang R.K., Bloembergen N. // Phys. Rev. Lett. 1967. V. 18. P. 167.
3. Kolb D.M. // J. de Physique. 1983. V. 44. C. 10.
4. Heimann P., Neddermeyer H., Roloff H.F. // In Proc. of an International Symposium on Photoemission. / Eds. Willis R.F., Feuerbacher B., Fitton B. Backx C. Paris. ESA. 1976.
5. Funtikov A.M., Sigalev S.K., Kazarinov V.E. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 228. P. 197.

АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РЕДОКС-СИСТЕМАХ БИСЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ ДИПИРИДИЛИЯ - ВИОЛОГЕНОВ, ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С.И.Дданов, Е.А.Мамбетказиев

Всесоюзный научно-исследовательский институт
химических реактивов и особочистых химических веществ
Усть-Каменогорский педагогический институт

Электрохромные органические соединения находят применение в технике для создания устройств отображения информации, дисплеев. Наложение напряжения на электрохромную ячейку вызывает изменение цветности ячейки за счет генерации интенсивно окрашенных ион-радикалов при восстановлении электрохромного соединения или регенерации исходного неокрашенного соединения при окислении ион-радикалов. В функционировании электрохромных дисплеев большую роль играют явления адсорбции, которые могут быть изучены методами вольтамперометрии.

В случае алкилвиологенов, то есть бисчетвертичных солей диалкилдипиридила, двухзарядные катионы которых ступенчато восстанавливаются до катион-радикалов и до соответствующего диалкилдигидродипиридила, наибольшую склонность к адсорбции из водных растворов проявляют катион-радикалы. В практических приложениях это обеспечивает более быструю запись и стирание информации, а также свойство памяти, то есть длительного хранения записанной информации без расхода электрической энергии.

Адсорбционные свойства дикатиона диалкил-4,4'-дипиридила и продуктов его восстановления зависят от длины алкильного заместителя. Так, на полярограммах метилвиологена помимо двух диффузионных одноэлектронных волн имеются две адсорбционные волны: предшествующая первой диффузионной волне и следующая за второй. Так как катион-радикал является продуктом первой стадии восстановления и исходным соединением для второй, то наблюдаемая картина качественно соответствует теории Брдижки с преимущественной адсорбцией промежуточного продукта - катион-радикала /1/. Емкостные переменноточковые измерения соответствуют этой трактовке.

На поведение двухзарядного катиона дигептил-4,4'-дипиридила (R^{2+}) влияет образование соли катион-радикала с анионом фонового электролита $R^{+} \cdot A^{-} / 2 /$. Положение волны восстановления двухзарядного катиона гептилвиологена в этом случае определяется произведением растворимости соли $S = [R^{+}][A^{-}]$ и концентрациями гептилвиологена и фонового электролита:

$$E_{1/2}^1 = E_0^1 + \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{[R^{2+}][A^-]}{2S},$$

$$E_{1/2}^2 = E_0^2 - \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{[R^{2+}][A^-]}{2S}.$$

При изменении произведения растворимости соли и концентраций двухзарядного катиона гептилвиологена и аниона фонового электролита потенциалы полуволн двух волн изменяются в противоположных направлениях. Если растворимость соли не слишком мала, то волны восстановления двухзарядного катиона гептилвиологена сближены настолько, что на полярограмме наблюдается лишь одна двухэлектронная волна. При уменьшении растворимости соли двухэлектронная волна разделяется на две одноэлектронные. При концентрации гептилвиологена 10^{-3} М волны не разделяются на фоне солей с поверхностно-неактивными анионами: HCO_3^- , SO_4^{2-} и H_2PO_4^- . Чем более отрицателен потенциал нулевого заряда в фоновом электролите с поверхностно-активным анионом, тем менее растворима соль катион-радикала гептилвиологена с данным анионом. В этом отношении двухзарядный катион гептилвиологена напоминает катион одновалентной ртути.

При удлинении алкильного заместителя в ряду метил-гептил- при одном и том же фоновом электролите наблюдается переход от поведения, характерного для метилвиологена, к поведению, типичному для гептилвиологена.

Если при восстановлении алкилвиологена образуется нерастворимая соль, то на вольтамперограммах и кривых дифференциальной емкости в явном виде проявляется ингибирование электродных процессов осадком соли.

Первая диффузионная волна восстановления гептилвиологена начинается резким изломом, особенно четко заметным при повышенных концентрациях деполяризатора. Как раз такую форму волна имеет в тех случаях, когда продукт электродного процесса нерастворим и сохраняет постоянную активность.

Л и т е р а т у р а

1. Грачев В.Н., Жданов С.И., Супин Г.С. // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1353.
2. Жданов С.И. В сб.: Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М.: Наука. 1985. С. 80.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

В. А. Зайцев

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Одной из возможных причин, объясняющих специфичность коррозионного растрескивания металлов, следует рассматривать электрокапиллярное снижение их поверхностной прочности. Признаком проявления этого эффекта является совпадение максимума на кривой "время до растрескивания-электродный потенциал" с минимумом кривой дифференциальной емкости. При потенциале нулевого заряда металл обладает наибольшей поверхностной прочностью (склонность к растрескиванию минимальна). При увеличении заряда поверхности независимо от знака прочность уменьшается, что выражается в снижении времени до растрескивания. Указанный эффект наблюдался для ряда систем, подверженных коррозионному растрескиванию: латунь-аммиак /1/, сталь 70-растворы роданидов /2,3/ и сероводорода /4/, армко-железо-растворы сероводорода /5/, сталь 60ХЗГ8Н8В-пресная вода /6/.

Получены дополнительные данные, определяющие условия, при которых электрокапиллярное снижение поверхностной прочности металлов проявляется наиболее полно. Изучение проводилось на системе латунь-аммиак. Показано, что максимум на кривых "время до растрескивания-электродный потенциал" проявляется наиболее отчетливо при растягивающих напряжениях, меньших критических, и в отсутствии поверхностно-активных веществ, обладающих ингибиторным эффектом.

Л и т е р а т у р а

1. Скорчеллетти В.В., Зайцев В.А., Ложкин Л.Н. // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42. С. 1553.
2. Зайцев В.А., Логинов В.Б., Ложкин Л.Н., Скорчеллетти В.В. // Защита металлов. 1974. Т. 10. С. 655.
3. Зайцев В.А., Ложкин Л.Н., Скорчеллетти В.В. // Физ.-хим. мех. материалов. 1978. Т. 12. С. 110.
4. Зайцев В.А., Ложкин Л.Н., Скорчеллетти В.В., Васильев В.Н. // Защита металлов. 1975. Т. 11. С. 347.

5. Зайцев В.А., Ложкин Л.Н., Скорчеллетти В.В., Завадская Г.М. // Физ.-хим.мех.материалов. 1976. Т. 10. С. 105.
6. Зайцев В.А., Скорчеллетти В.В. //Физ.-хим.мех.материалов. 1980. Т. 14. С. 110.

ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО СЛОЯ СВЕЖЕОБРАЗОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТА НАТРИЯ

А.Г.Зелинский, Р.Ю.Бэк

Институт химии твердого тела и переработки
минерального сырья СО АН СССР

В работах /1,2/ показано, что наряду с зарядением емкости двойного слоя на границе раздела поликристаллическое серебро/водный раствор перхлората натрия, вблизи и положительнее потенциала нулевого заряда имеет место электродный процесс, связанный предположительно с начальными стадиями образования поверхностных окислов металла. В условиях работы /1/ вклад этого процесса в измеряемый импеданс незначителен, так что уже при 210 Гц и выше поведение измеряемой емкости от потенциала и концентрации раствора удовлетворительно согласуется с теорией Гуи-Чапмена-Грэма.

Если указанный электродный процесс связан с окислением поверхности металла, то можно ожидать, что результаты измерения емкости на серебряном электроде будут зависеть от величины pH раствора. Проведенные нами измерения емкости в 0,01 М растворе перхлората натрия показывают, что такая зависимость действительно имеет место. На положительно заряженной поверхности электрода наблюдается примерно линейная связь между величинами емкости и pH раствора с положительным наклоном в щелочной и отрицательным в кислой области pH. Измерения в 0,01 М хлорной кислоте и 0,01 М щелочи укладываются в эту закономерность.

Влияние кислотности раствора наблюдается и при изучении зависимостей емкости от концентрации раствора перхлората натрия. Измеренные в щелочных (pH=9) растворах на частоте

210 Гц зависимости емкости от потенциала и концентрации раствора не согласуются с теорией Гуи-Чапмена-Грэма. В кислых ($\text{pH}=3$) растворах значительного различия между результатами измерений емкости и расчетов по указанной теории вблизи потенциала нулевого заряда не наблюдается.

Поскольку все измерения емкости проводились нами на одинаково подготовленной (свежеобразованной /3/) поверхности серебряного электрода, представляется, что наблюдаемое различие поведения емкости в кислых и щелочных растворах не связано с кристаллографической неоднородностью поверхности металла или изменениями коэффициента ее шероховатости.

Л и т е р а т у р а

1. Севастьянов Э.С., Чубарова В.К., Тер-Акопян М.Н. //Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 1346.
2. Севастьянов Э.С., Чубарова В.К., Тер-Акопян М.Н. //Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1399.
3. Зелинский А.Г., Бек Р.Ю. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 66.

АДСОРБЦИЯ I-(2-ПРОПИОНИТРИЛ)-ПИРРОЛИДИНА НА НИКЕЛИРОВАННОМ НИКЕЛЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Т.А.Зерина, Л.Н.Ивановская, А.А.Мичри, А.Г.Пшеничников

Московский химико-технологический институт

им. Д.И.Менделеева

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

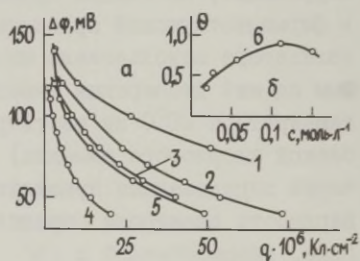
Никелевые катализаторы широко используются в промышленности для осуществления жидкофазно-каталитических процессов гидрирования органических соединений /1/. Эти же катализаторы проявляют высокую активность в реакциях электрохимического гидрирования. Детальное исследование указанных процессов имеет большое значение как для понимания сущности явлений катализа и электрокатализа, так и для поиска путей их интенсификации. Известно (см. напр. /2/), что маршрут и кинетика электрокаталитической реакции во многом определяется наличием на поверхности катализатора адсорбированного органического вещества и его участием в стационарном процессе.

В настоящей работе исследована адсорбируемость и некоторые кинетические закономерности процесса электрохимического гидрирования I-(2-пропионитрил)-пирролидина. Показано, что основным продуктом гидрирования является I-(3-аминопропил)-пирролидин, находящий применение (в качестве полупродукта) в фармацевтической промышленности. В качестве электрода-катализатора использовали никелевую пластину с электроосажденным на ней дисперсным никелем. Электроосаждение вели при температуре 20°C из раствора никельаммонийных квасцов (с добавкой хлористого аммония) при ступенчатом увеличении тока через определенные промежутки времени. Величину истинной поверхности электрода определяли из кривых заряжения по методике, разработанной в /3/.

Установлено, что при контакте электрода с адсорбированным на его поверхности водородом с раствором I-(2-пропионитрил)-пирролидина достаточно высокой концентрации его потенциал смещается от исходной величины 20-30 мВ (по водородному электроду в том же растворе) до потенциала 140-160 мВ, что соответствует практически полностью обезводороженной поверхности. Можно полагать, что указанный процесс связан со взаимодействием адсорбированного водорода с органическим ве-

ществом. От установившегося потенциала снимали стационарную поляризационную кривую гидрирования. Специальные опыты показали, что скорость стационарного процесса практически не зависит от интенсивности перемешивания электролита и от толщины (в определенных пределах) осажденного слоя катализатора, т.е., что исследуемый процесс протекает в кинетическом режиме. Полученные данные использованы для определения адсорбируемости I-(2-пропионитрил)-пирролидина в условиях разомкнутой цепи. После выдержки электрода в контакте с электролитом, содержащим определенное количество органического вещества снимали катодную кривую заряжения. Затрачиваемое при этом количество электричества расходуется как на посадку водорода на свободные места поверхности, так и на гидрирование органического вещества. Мы принимали, что скорость второго процесса при различных потенциалах определяется стационарной поляризационной кривой и поэтому может быть определена из независимых измерений. Таким образом оказывается возможным получить "исправленную" кривую заряжения, отражающую только процесс адсорбции водорода, и сопоставить ее с кривой заряжения, снятой в отсутствие органического вещества в электролите. Полученные для ряда концентраций органического вещества исправленные кривые заряжения представлены на рисунке (кривые 2-5).

Рис. а - Кривая заряжения никелевого электрода в 0,1 М растворе КОН (фон, кривая 1) и исправленные кривые заряжения при различных концентрациях I-(2-пропионитрил)-пирролидина в электролите (кривые 2-5). б - Зависимость заполнения поверхности хемосорбированным органическим веществом от концентрации (кривая 6). I - 0,0; 2 - 0,01; 3 - 0,056; 4 - 0,11; 5 - 0,15 М.



Согласно [4], мерой количества адсорбированного на никеле водорода является наклон кривой заряжения в области 50 - 100 мВ. Сопоставляя наклоны исправленных кривых заряжения в указанной области потенциалов с наклоном кривой заряжения,

снятой в фоновом электролите (кривая I), можно оценить долю поверхности, занятую адсорбированным органическим веществом и недоступную для адсорбции водорода. Рассчитанная таким образом зависимость заполнения поверхности адсорбированным органическим веществом от его концентрации в электролите представлена на рисунке кривой 6.

Полученные результаты интересно сопоставить с данными по адсорбции других органических соединений на никеле. В /4, 5/ было показано, что простейшие органические соединения (этилен, метиловый и этиловый спирты) на никелевом электроде в щелочном растворе практически не адсорбируются, что связано с конкурентной адсорбцией молекул растворителя – воды. Адсорбция I-(2-пропионитрил)-пирролидина может, по-видимому, осуществляться как за счет неспаренных электронов у атомов азота, входящих в пирролидиновое кольцо и в нитрильную группу, так и путем регибридизации орбиталей тройной связи в нитрильной группе /6/. Можно полагать, что в рассматриваемом нами случае прочность этих связей оказывается выше прочности связей молекул воды с поверхностью никеля, что и обуславливает наличие адсорбата.

Л и т е р а т у р а

1. Сокольский Д.В. Катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата: Наука. АН Каз.ССР. 1975.
2. Пшеничников А.Г., Мичри А.А. //Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1986. Т. 23. С. 101.
3. Абрамзон О.С., Чернышов С.Ф., Пшеничников А.Г. // Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 1667.
4. Савун Н.М., Андреев В.Н., Мичри А.А. //Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1131.
5. Ратгани Н.П., Кахадзе А.Э., Мичри А.А., Пшеничников А.Г. //Электрохимия. 1975. Т. 9. С. 1390.
6. Nakayama T., Inamura K., Inoue Y., Ikeda S., Kishi K. // Surface Sci. 1987. V. 179. P. 47.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА КАТОДНЫЙ ПРОЦЕСС ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В СЛАБОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

В.Д.Иванов, Е.Г.Цвентарный, Т.Г.Никифорова

Ленинградский государственный университет им. А.А.Жданова

Кинетику катодного процесса в растворах солей редкоземельных элементов изучал ряд авторов, и предложено несколько механизмов этого процесса: восстановление ионов редкоземельных элементов (до низковалентных катионов, амальгам или гидридов), либо восстановление молекул воды, входящих во внутреннюю координационную сферу аква- и гидроксокомплексов ионов металла. Последний механизм детально рассмотрен В.Н.Коршуновым /1/.

Представляло интерес изучить данный процесс нестационарными методами. Были проведены исследования кинетики катодного процесса в слабокислых растворах, содержащих 10^{-4} - 10^{-2} М DyCl_3 или $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, 10^{-4} - 10^{-2} М HCl на фоне 0,1; 0,5 или 1,0 М LiCl на электродах из амальгамированной меди и платины методами вольтамперометрии при линейно меняющемся потенциале и хронопотенциометрии /2/. На амальгамированном медном электроде на вольтамперных кривых было получено два пика, отвечающих необратимому разряду ионов гидроксония (в области потенциалов -1,3 - -1,5 В относительно нас.к.э.) и процессу, обусловленному присутствием в растворе ионов лантаноидов (в области потенциалов -1,7 - -1,9 В). Проведенный анализ второго пика на вольтамперных кривых (зависимость потенциала пика и тока пика от скорости развертки потенциала, зависимость тока пика от концентрации лантаноида в растворе и отсутствие анодных пиков на циклических вольтамперных кривых) показал, что в случае амальгамированного медного электрода второй пик отвечает необратимому процессу восстановления молекул воды из аквакомплексов лантаноидов с переносом трех электронов и образованием гидроокисей соответствующих лантаноидов. На основании полученных вольтамперных кривых, а также хронопотенциограмм были определены кажущиеся коэффициенты переноса, константы скорости, коэффициенты диффузии деполяризаторов.

В случае платинового электрода на циклических вольтамперных кривых были получены катодные и анодные пики, отвеча-

ющие разряду ионов гидроксония и процессу, обусловленному присутствием в растворе лантаноидов. Катодные пики, полученные на платиновом электроде, были расположены при потенциалах, приблизительно на 1 В более положительных, чем на амальгмированном медном электроде. Независимость потенциала первого пика от скорости развертки потенциала, а также разность потенциалов катодного и анодного пиков для этого процесса, близкая к 60 мВ, указывает на обратимое протекание процесса выделения водорода за счет разряда ионов гидроксония. Восстановление молекул воды из аквакомплекса ионов лантаноидов протекает необратимо, о чем свидетельствует существенный сдвиг анодного пика по отношению к катодному.

Для уточнения механизма катодного процесса, протекающего в присутствии ионов лантаноидов, проводились также исследования с ртутным капаящим электродом в растворах, содержащих $8 \cdot 10^{-5} - 10^{-2}$ М DyCl_3 или NdCl_3 , $4 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$ М HCl на фоне 0,2 М LiCl . На таст-полярограммах, кроме волны разряда иона гидроксония, наблюдается одна ($c_{\text{Dy}^{3+}} < 2 \cdot 10^{-3}$ М) или две ($c_{\text{Dy}^{3+}} > 2 \cdot 10^{-3}$ М) волны. Зависимость мгновенного тока от времени для этих волн свидетельствует об автокаталитической природе электродного процесса /3/. Таст-полярограммы и i, t -кривые, полученные в растворах NdCl_3 , имеют аналогичный вид.

С целью выяснения механизма автокаталитических процессов, протекающих в присутствии ионов лантаноидов, проводились исследования зависимости мгновенного тока от времени с предварительным электроосаждением на РКЭ гидроксида диспрозия в течение первых 0,5 с жизни капли при высоких отрицательных потенциалах ($-1,80 - -1,84$ В) с последующим сдвигом потенциала в сторону менее отрицательных значений (до $-1,64 - -1,80$ В). Ступенчатое изменение потенциала РКЭ задавалось потенциостатом ПИ-50-1. Найдено, что на покрытом гидроксидом электроде восстановление молекул воды, входящих в аквакомплекс диспрозия, начинается при потенциалах, более положительных, чем первая волна (при $c_{\text{Ln}^{3+}} > 2 \cdot 10^{-3}$ М, где Ln - лантаноид) связана с переходом от ртутного электрода со свободной поверхностью, на котором при этих потенциалах данный электродный процесс не наблюдается, к электроду, покрытому гидроксидом (условия, соответствующие второй волне). Из второй волны рассчитаны параметры электрохимической кинетики реакции электровыделения водорода из аквакомплексов диспрозия на ртутном электроде, полностью покрытом гидроксидом диспрозия.

На начальных участках i, t -кривых, полученных при потен-

циалах первой волны, обусловленной ионами лантаноида, наблюдается зависимость $I = k \cdot t^n$ с показателем степени n до 10-11 для первой капли (без предшествующей поляризации РКЭ) и 2,5-3,0 - для последующих. Эти значения, свидетельствующие об автокаталитическом характере процесса, могут быть объяснены заполнением в ходе электролиза поверхности ртути гидроксидом лантаноида, способствующим восстановлению молекул воды из аквакомплексов лантаноидов. Дальнейший ход I, t -кривой при больших t отвечает обычной параболической зависимости мгновенного тока от времени. Точка перехода от автокаталитической зависимости к обычной, видимо, соответствует образованию монослоя гидроксида на поверхности ртутной капли. Это подтверждается постоянством количества электричества, проходящего в параллельных опытах до точки перехода (за вычетом фоновых токов) - $(1,8-2,0) \cdot 10^{-4}$ Кл/см² для растворов солей диспрозия.

Полученные данные свидетельствуют о том, что первая волна, обусловленная присутствием Dy^{3+} и Nd^{3+} , является адсорбционной предволной. Аналогичная предволна наблюдалась в работе /4/ в растворах, содержащих Ce^{3+} . Однако, по мнению авторов, она вызвана образованием монослоя металлического церия, что не согласуется с отсутствием анодного пика на приводимых в работе /4/ циклических вольтамперограммах.

Электродная реакция (при $c_{Ln^{3+}} > 2 \cdot 10^{-3}$ М) сопровождается образованием на электроде монослоя гидроксида лантаноида и последующим разрядом молекул воды с участием аквакомплекса Ln^{3+} . При этом возможно протолитическое взаимодействие между пленкой и $Ln(H_2O)_n^{3+}$, механизм которого нуждается в уточнении.

Л и т е р а т у р а

1. Коршунов В.Н. //Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1981. Т. 17. С. 85.
2. Иванов В.Д., Цвентарный Е.Г., Никифорова Т.Г., Кузнецова С.А. //Вестник ЛГУ. 1988. Сер. 4. Вып. I. С. 105.
3. Иванов В.Д., Кравцов В.И. //Тезисы докладов IX Всесоюз. сов. по полярографии. Усть-Каменогорск. 1987. С. 46.
4. Barrera M., Palacios J.L. // Electrochim. Acta. 1986. V. 31. P. 1113.

ОПИСАНИЕ АДСОРБЦИИ НА ЭЛЕКТРОДАХ В СМЕСЯХ ПРОПАНОЛ-ВОДА

Г.И. Икрянникова, В.А. Головин

Казанский химико-технологический институт им. С.М. Кирова

Большинство теоретических изотерм, широко применяемых для описания адсорбции органических веществ из разбавленных растворов, неприменимо для количественной обработки опытных данных по адсорбции из смешанных растворителей. О возможности применения соотношений Батлера, Семенченко и Духовицкого к описанию адсорбционных явлений на ртутном электроде (РЭ) указывалось в работах /1-3/, однако, конкретный расчет проведен лишь для смесей ацетон-вода /4/ по уравнению изотермы, выведенному Русановым /5/.

В данной работе предпринята попытка количественного описания адсорбции н-пропанола на электродах из смесей пропанол-вода при полном переходе от воды к чистому органическому растворителю. Опытные изотермы адсорбции пропанола на ртутном и кадмиевом электродах при постоянном заряде поверхности рассчитаны из кривых интегральной емкости по уравнению модели двойного электрического слоя (ДЭС) в виде двух параллельных конденсаторов:

$$\Theta = (K_T^O - K_T^X) / (K_T^O - K_T^*), \quad (1)$$

где Θ - степень заполнения поверхности электрода органическим веществом; K_T^O , K_T^X и K_T^* - интегральные емкости плотной части ДЭС в водном растворе фона, в исследуемой смеси с мольной долей спирта X и ее минимальное значение при постоянном заряде, соответственно.

Расчет теоретических изотерм выполнен по уравнению Дамаскина

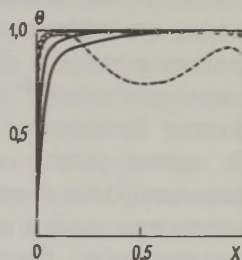
$$K \frac{X}{1-X} \exp(-2aX) = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp(-2a\Theta), \quad (2)$$

которое при $(1-X) \approx 1$ переходит в изотерму Фрумкина /6/. Константа адсорбционного равновесия K определялась по данным пограничного натяжения в воде и пропанол. В расчетах использованы значения параметра аттракционного взаимодействия (a) в зависимости от заряда РЭ, найденные обработкой емкостных кривых по теории Фрумкина-Дамаскина. Расчет по уравнению Дамаскина проводился методом итераций на ЭВМ ЕС-1045

для различных зарядов при разных значениях мольной площади адсорбата (S),

Сопоставление опытных и рассчитанных по уравнению (2) изотерм адсорбции пропанола на ртути показало количественное совпадение их при заряде электрода, равном -3 мКл/см^2 , и величине площади, занимаемой на поверхности адсорбированной частицей, 40 \AA^2 (рис.). Следует отметить некоторые изменения формы изотермы адсорбции для кадмиевого электрода, обусловленные, по всей вероятности, обратимым окислением поверхности кадмия при данном заряде и ориентационными эффектами в ДЭС вследствие его повышенной лиофильности.

Рис. Изотермы адсорбции пропанола при заряде электрода -3 мКл/см^2 . Линии — расчет по уравнению (2) при разных S : 1 — 22; 2 — 30; 3 — 40 \AA^2 ; точки и пунктир — опытные изотермы на Hg и Cd, соответственно.



Исходя из моделей Стюарта-Бриггса сделано предположение, что при адсорбции из водно-пропаноловых смесей в формировании адсорбционного слоя участвуют не единичные молекулы пропанола, а спиртовые ассоциаты — димеры, вытесняющие с поверхности водные ассоциаты таких же размеров. Это предположение не противоречит современным представлениям о структуре водно-спиртовых растворов. Аналогичные расчеты по уравнениям изотерм Семенченко и Русанова, не учитывающих межчастичные взаимодействия в двойном слое, неизмеримо хуже согласуются с опытными данными.

Л и т е р а т у р а

1. Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 1390.
2. Семенченко В.К. // Ж. физ. химии. 1932. С. 285.
3. Payne R. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 3598.
4. Шароварников А.Ф. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1974. 163 С.
5. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: изд. ЛГУ. 1960. С. 98.
6. Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 656.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ИМПЕДАНСНЫХ
ИЗМЕРЕНИЙ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

А.Т.Капитонов, Г.А.Пташник

Днепропетровский химико-технологический
институт им.Ф.Э.Дзержинского

Одним из перспективных подходов к автоматизации электрохимических измерений

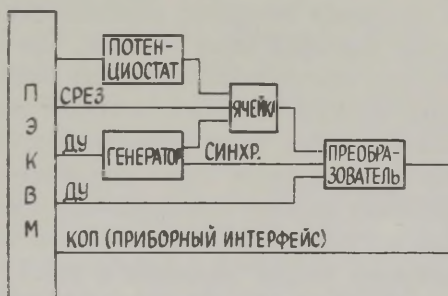


Рис. Блок-схема установки

является непосредственная обработка сигнала, предварительно преобразованного в цифровой код, с помощью управляющей ЭВМ. Этот подход обеспечивается, с одной стороны, приемлемым быстродействием и, с другой стороны, наличием серийно выпускаемых аналого-цифровых устройств (стробоскопические преобразователи В9-5, Я-4С-88; цифровые осциллографы последних версий серии С9). Одной из наиболее удачных разработок в этой области является блок дискретизатора сигналов Киевского политехнического института /1/.

Блок-схема установки, реализующей данный подход, приведена на рисунке. В качестве управляющей и обрабатывающей ЭВМ использована ПЭВМ "Искра-226".

Работа установки осуществляется по следующему алгоритму. Вначале подготавливаются массивы начальных данных, соответствующие требуемому набору частот (массив управляющих кодов генератора, массив разверток преобразователя, массив синусов/косинусов и т.д.). Затем осуществляется калибровка преобразователя. Для этого выход генератора переключается на эквивалент и определяются коэффициенты ряда Фурье для снимаемого периодического сигнала. Эта процедура позволяет у-

тановить требуемую амплитуду подаваемого на ячейку сигнала, скомпенсировать несимметричность относительно нулевого уровня, учесть импеданс подводящих цепей и сдвиг по фазе, связанный с запаздыванием стробирования относительно синхронизирующего напряжения, подаваемого на преобразователь. После этого генератор подключается к ячейке, производится считывание сигнала и его Фурье-преобразование. Сравнение полученных коэффициентов ряда Фурье с калиброванными позволяет вычислить значения активной и реактивной составляющей импеданса ячейки. Очевидно, что такой алгоритм позволяет использовать в качестве источника генератор периодических сигналов произвольной формы; подбирая форму сигнала, при соответствующей чувствительности преобразователя можно вычислением коэффициентов высших гармоник получить значения импеданса для нескольких частот при одном съеме сигнала. К преимуществам данного алгоритма можно отнести также автоматическую фильтрацию высокочастотных наводок при Фурье-преобразовании, а также возможность изучения нелинейных эффектов (Фарадеевское выпрямление, генерация второй гармоники и т.п.).

Программа, реализующая данный алгоритм, написана на языке БЭЙСИК. Для увеличения быстродействия драйверы управления, считывания, а также программа Фурье-преобразования реализованы в машинных кодах инструкций, размещаемых в управляющей памяти ПЖВМ. Скорость Фурье-преобразования увеличена за счет подготовки массива синусов/косинусов на начальном этапе выполнения алгоритма. Драйвер считывания позволяет использовать БИФ "Искра О15-83" (приборный интерфейс) для считывания десятиразрядного кода напряжения без нарушения синхронизации обмена.

Таким образом, параметры разработанной системы определяются только характеристиками преобразователя (для блока дискретизатора сигнала частота сигнала 0,02 Гц - 20 МГц, погрешность определения амплитудных и временных параметров - 0,5 %). Очевидно, что данная установка характеризуется достаточной универсальностью, т.к. для проведения, например, релаксационных измерений достаточно изменить блок обработки в измеряющей программе.

Л и т е р а т у р а

1. Клещевников Е.Ф., Орлов И.И., Шайран Т.В., Споревой И.Г., Донченко Ю.П. // Приборы и системы управления. 1987. № 5. С.30.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ
НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В АПРОТОННЫХ СРЕДАХ

Ю.М.Каргин, Л.М.Воронцова, Л.З.Манапова

Казанский государственный университет
им. В.И.Ульянова-Ленина

Работа посвящена определению кинетических параметров процесса восстановления $4\text{-CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ и $4\text{-Br, 5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$ в апротонных растворителях (диметилформамиде — ДМФ, ацетоне — А, ацетонитриле — АН, бензонитриле — БН) на ртутном электроде при потенциалах переноса первого электрона на молекулу. Основным методом исследования являлся анализ частотного спектра электродного импеданса /1/. Измерение проводили в области частот 0,02–20 кГц при 25°C с помощью моста переменного тока Р-5021 и потенциостата П-5827. По значению углового коэффициента прямой в координатах котангенс угла сдвига фаз между током и напряжением — частота переменного тока, были вычислены кажущиеся константы скорости переноса электрона при потенциалах первой полуволны.

Известно, что на кинетику электродных процессов значительное влияние оказывает структура двойного электрического слоя. Для корректного учета этого были определены потенциалы нулевого заряда ртути в изученных растворителях, которые оказались равны: 0,08 В в ДМФ; 0,03 В в А; 0,09 В в БН и 0,07 В в АН. Поскольку в условиях эксперимента адсорбция не наблюдалась, было сделано предположение, что реагирующая молекула находится на внешней плоскости Гельмгольца, и учет влияния двойного электрического слоя проводили, используя теорию замедленного разряда А.Н.Фрумкина /2/. Значения потенциала внешней плоскости Гельмгольца ψ_1 и соответствующие плотности заряда σ находили описанным ранее способом /3/ и использовали для вычисления истинных констант скорости.

В литературе неоднократно высказывались предположения по поводу ограниченности теории Гуи-Чапмена-Штерна и предлагались различные обобщения и модификации /4,5/. Сущность их сводится к учету таких эффектов, как диэлектрическое насыщение растворителя полем электрода и кулоновским полем ионов, к учету собственного объема ионов и т.д. Однако, численная оценка ψ_1 приводит к поправке 10 % при объемных концентрациях 10^{-3} М, что соответствует нашим условиям экспе-

Таблица

Характеристики двойного слоя и константы скорости
восстановления ароматических нитросоединений

| Соединение | Раст- вори- тель | $E_{1/2}$, В | $-\psi_1$, В | $k_s^{\text{каж}}$, см/с | $k_s^{\text{ист}}$, см/с | $k_s^{\text{выч}}$, см/с |
|---|------------------------|------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $p\text{-CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ | ДМФ | 0,24 | 0,058 | 0,13 | 0,60 | 0,66 |
| | А | 0,18 | 0,064 | 0,17 | 1,11 | 1,20 |
| | АН | 0,30 | 0,075 | 0,21 | 1,34 | 1,21 |
| | БН | 0,21 | 0,043 | 0,05 | 0,19 | 0,17 |
| <hr/> | | | | | | |
| 4-Br, 5-NO ₂ C ₆ H ₃ NO ₂ | ДМФ | 0,33 | 0,076 | 0,16 | 0,52 | 0,50 |
| | А | 0,25 | 0,081 | 0,21 | 0,73 | 0,79 |
| | АН | 0,38 | 0,090 | 0,23 | 1,05 | 1,15 |
| | БН | 0,32 | 0,067 | 0,11 | 0,26 | 0,23 |

римента. Полученные значения характеристик двойного слоя и константы скорости (k_s) изученных реакций приведены в таблице. Для сравнения в таблице приведены также вычисленные значения $k_s^{\text{выч}}$ /6/, которые практически совпадают с экспериментально полученными, что служит подтверждением существующих теорий /6/, согласно которым скорость реакции гетерогенного переноса электрона зависит от динамических и диэлектрических свойств растворителей.

Л и т е р а т у р а

1. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрические цепи переменного тока. М.: Наука. 1973. С. III.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. 1983. 399 С.
3. Манапова Л.З., Сагирова Р.М., Кузовенко С.В., Каргин Ю.М. // Электрохимия. 1981. Т. 17. С. 1564.
4. Салем Р.Р. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 1183.
5. Кришталлик А.И. // Электрохимия. 1970. Т. 6. С. 1165.
6. Кришталлик А.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука. 1979. С. 76.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК

А.Н.Каримов, Е.А.Мамбетказиев, И.Х.Муддагалиева
Казахский государственный университет им.С.М.Кирова

Изучение электрохимического поведения серебра проводится в различных средах, причем кислые и нейтральные растворы используются преимущественно в электроаналитических целях для количественного определения серебра с применением различных электродных материалов. В связи с использованием щелочных растворов в аккумуляторах представляет интерес рассмотрение условий электрохимического образования оксидных соединений серебра.

Изучение электрохимического поведения ионов серебра (I) проводили на дисковых электродах из платины и стеклогуглерода в щелочных растворах различной концентрации. Катодные вольтамперные кривые фиксировали после выдерживания индифферентных электродов при высоких анодных потенциалах ($E = 0,65$ В и выше). На катодных вольтамперограммах платинового и стеклогуглеродного электродов проявляются два максимума. Первый в области $0,40-0,45$ В, а второй при более отрицательных потенциалах — $0,015$ В. Концентрация щелочи существенно влияет на величину тока как первого, так и второго максимумов, и достигает наибольшего значения в растворе щелочи концентрации $4-6$ М. Установлено, что эти концентрации щелочи являются наиболее оптимальными при изучении электрохимического поведения системы серебро-оксид серебра (I). Проведенный анализ вольтамперных кривых восстановления ионов серебра на платиновом и стеклогуглеродном электродах по уравнению Левича показал, что в исследуемой системе имеют место диффузионные ограничения. Показано, что материал электрода сказывается на скорости электровосстановления соединений серебра. С учетом особенностей платинового электрода эти явления можно объяснить различным состоянием поверхности платины в области положительных потенциалов, а именно, возможным участием адсорбированного кислорода, наличием хемосорбированного кислорода, образованием оксидных пленок. Не исключено влияние молекулярного кислорода при высоких анодных потенциалах.

Для исследования влияния неорганических добавок (оксидов металлов) на формирование оксидных соединений серебра использовали метод циклической вольтамперометрии с серебряным дисковым электродом в щелочном растворе, концентрацию которого варьировали от 1 до 12 М. Определены оптимальные содержания добавок, при которых наблюдается их заметное влияние на скорость электрохимического процесса. Результаты опытов показали, что в отсутствие добавок величины наблюдаемых максимумов на вольтамперных кривых определяются концентрацией щелочи и достигают наибольших значений в 6–8 М растворах.

Введение в раствор щелочи (4–8 М) неорганических добавок приводит к изменению формы максимумов (особенно наглядно это проявляется на катодных вольтамперных кривых). При многократном снятии вольтамперограмм на серебряном электроде в присутствии неорганических добавок наблюдается увеличение максимумов, связанных с образованием оксидов серебра (I) и (II).

Количество электричества, определенное кулонометрическим методом, которое расходовалось на образование оксидов серебра при анодной поляризации серебряного электрода в присутствии добавок, в 2 раза больше, чем в отсутствие добавок.

С целью выяснения состояния поверхности электрода формирующегося в процессе электрохимической поляризации серебряного электрода в щелочных растворах в присутствии неорганических добавок были сняты циклические вольтамперограммы без обновления рабочей поверхности электрода. При такой постановке эксперимента существенные изменения наблюдались только лишь для отдельных добавок в растворе щелочи с концентрацией от 6 до 10 М. Отмечено, что введение выбранных добавок в щелочной электролит не влияет на форму максимумов, а отражается только на скорости электрохимического образования оксидных соединений серебра.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ ВОДОРОДА И ХЕМОСОРБЦИИ
КИСЛОРОДА НА РАЗЛИЧНЫХ ГРАНЯХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В СВЯЗИ С СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ
ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПЕРСУЛЬФАТ-ИОНОВ

Э.В.Касаткин, Е.Б.Небурчилова

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

При высоких анодных потенциалах – в условиях электросинтеза персульфат-анионов – поверхность платины покрыта хемосорбционными окисными слоями с внедренными анионными радикалами и катионами, строение и свойства которых в известной степени определяют каталитическую активность анода и селективность целевого процесса /1/. В свою очередь электросорбционные свойства электрода, как было показано в работе /2/, существенно зависят от структуры поверхности, в случае монокристаллической платины – от типа грани.

Проведено исследование скорости и селективности процессов электросинтеза персульфата аммония, надсерной кислоты на монокристаллических прецизионно ориентированных платиновых электродах (111), (100), (110), (311) и поликристаллической нетекстурированной платине. Изучены особенности адсорбции и десорбции водорода, а также хемосорбции кислорода на указанных поверхностях при потенциалах окисления в диапазоне от 1,0 до 3,7 В (отн. х.с.э.) в растворах 3,3 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ и 12 М H_2SO_4 методом быстрых потенциодинамических импульсов с обработкой результатов на ЭВМ ЕС-1033.

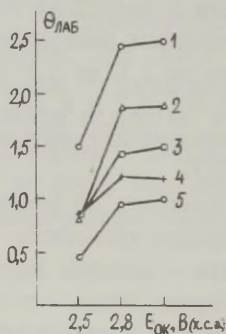
Контроль за состоянием поверхности монокристаллических электродов проводился до и после электрохимического эксперимента – методом дифракции отраженных быстрых электронов, а во время опыта – потенциодинамическим методом по характерным картинам адсорбции водорода. На каждой низкоиндексной грани в сернокислых растворах водород адсорбируется при определенном отличном потенциале поверхности, причем с ростом ретикулярной плотности упаковки в ряду граней $(110) < (100) < (111)$ наблюдается смещение характеристического потенциала адсорбции водорода в анодную сторону /2/. Незменяемость характерной формы потенциодинамической кривой в водо-

родной области по окончании электролиза на гранях (IIО), (IОО), (ЗII) свидетельствовала о сохранении монокристалличности указанных поверхностей.

В результате поляризационных и потенциодинамических измерений в растворе $3,3 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ обнаружено существенное торможение основной реакции выделения кислорода (РВК) в области потенциалов от 1,5 до 1,8 В в ряду электродов нетекстурированный поликристалл (ПК) < (IIО) < (IОО) < (III), что связано с упрочнением связи формы хемосорбированного кислорода ХК-3, участвующей в РВК. С ростом ретикулярной плотности упаковки граней наблюдается закономерное смещение потенциала десорбции наиболее прочносвязанной, образующей первый монослой на поверхности формы ХК-I в катодную сторону.

С помощью балансовых измерений показано, что в области потенциалов эффективного синтеза персульфата аммония (от 2,5 до 3,2 В) наблюдается значительное повышение выхода по току и парциальной скорости образования целевого продукта в ряду электродов ПК < (III) < (ЗII) < (IIО) < (IОО). Обнаружено торможение паразитной конкурирующей реакции выделения кислорода в указанном ряду, связанное, как следует из данных расчета катодных потенциодинамических кривых, с уменьшением доли лабильного кислорода в форме ХК-2 ($\Theta_{\text{лаб}}$), участвующего в этом процессе, при переходе от поликристаллической платины к грани (IОО) (рис.).

Рис. Зависимость доли лабильного кислорода от потенциала окисления для Pt-электродов: 1 - ПК; 2 - (III); 3 - (ЗII); 4 - (IIО); 5 - (IОО) в растворе $3,3 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



Данные расчета потенциодинамических кривых катодного восстановления кислорода, хемосорбированного при различных потенциалах окисления на изученных поверхностях в растворе $12 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ - исходном для электролиза надсерной кислоты, указывает на то, что в области от 2,1 до 2,6 В достигаются высокие степени заполнения хемосорбированным кислородом по-

верхностей, связанные с быстрым ростом фазового окисла, активно участвующего в РВК, что находит свое отражение в резком увеличении общей поляризационной плотности тока; при этом наблюдается следующий порядок повышения электрокаталитической активности к РВК в ряду электродов (I00) < ПК < (ЗII) < (III) < (II0). В области потенциалов эффективного синтеза надсерной кислоты (от 3,3 до 3,7 В) обнаружен существенный рост каталитической активности и селективности по отношению к целевой реакции в ряду электродов ПК < (III) < (II0) < (ЗII) < (I00) при относительно близких скоростях РВК. Различие в скорости РВК на различных гранях монокристаллического электрода и поликристалле коррелирует с соответствующей разницей в степени заполнения поверхности лабильным кислородом и в прочности связи формы ХК-2 с платиной.

Л и т е р а т у р а

1. Веселовский В.И., Раков А.А., Касаткин Э.В., Яковлева А.А. Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М.: Наука. 1972. С. 132.
2. Безлепкина Е.Б., Касаткин Э.В., Цой В.С., Божко С.И. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1419.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ОКСИАНИОНОВ ХАЛЬКОГЕНОВ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Р.К.Кварацхелия, Т.Ш.Мачавариани, Г.Р.Кварацхелия
Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Электровосстановление оксианионов халькогенов - S, Se, Te, изученное, в основном, на ртутном капаящем электроде, исследовано нами на вращающихся дисковых электродах из различных металлов - Pt, Ni, Ta, Sn, Pb, Cd, Zn, Cu, Cu-Hg. Методика подготовки электродов к измерениям описана в [1].

Оксианионы S(4+) и S(6+)- HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} в широкой области pH - 3-9 проявляют "вольтамперометрическую" инертность: ни на одном из вышеуказанных электродов эти анионы волн не образуют. Подобным же образом ведут себя оксианионы Se(6+), а также анион SeO_3^{2-} . В кислых растворах на всех изученных электродах, за исключением Pt и Ta (Cd и Zn в этих средах не изучались), наблюдаются хорошо выраженные волны Se(4+), свидетельствуя о вольтамперометрической активности H_2SeO_3 и аниона HSeO_3^- (pK_a (I) и (II) H_2SeO_3 равны 2,46 и 7,3); значения $E_{1/2}$ данных волн в соответствующих буферных растворах представлены в таблице I (980 об/мин; 0,001M Na_2SeO_3). Рост pH до 4,0 приводит к заметному уменьшению $i_{\text{пр}}$.

Таблица I

Значения $E_{1/2}$ Se(4+) в кислых буферных растворах

| Электрод | $-E_{1/2}$, В (нас.к.э.) | | | |
|----------|---------------------------|--------|--------|--------|
| | pH 0,3 | pH 1,2 | pH 2,5 | pH 4,0 |
| Cu | 0,13 | 0,18 | 0,26 | 0,54 |
| Cu-Hg | 0,16 | 0,20 | 0,23 | - |
| Sn | - | 0,52 | 0,74 | 0,78 |
| Pb | - | - | - | 0,63 |
| Ni | 0,40 | 0,41 | 0,47 | - |

и сдвигу $E_{1/2}$ в более отрицательную сторону, свидетельствуя о слабой восстановимости HSeO_3^- . В случае электродов из Cu и Cu-Hg за первой четко выраженной волной при pH 0,3-1,2 следует вторая хуже

развитая волна. Режим процесса - диффузионный. Рентгенофазовый анализ образцов осадков, образующихся на катодах из исследованных металлов в ходе потенциостатического макроэлектролиза, показал, что в случае Sn, Pb и Ni они состоят из Se, а в случае Cu и Hg - из CuSe и HgSe с примесью Se.

В отличие от S(4+) и Se(4+), Te(4+) дает четкую вольтамперометрическую картину в широкой области pH - от сильно-кислых до сильнощелочных растворов, свидетельствуя о восстановимости всех трех состояний - H_2TeO_3 , HTeO_3^- и TeO_3^{2-} (pK_a (I)

и (II) H_2TeO_3 равны 2,5 и 7,7). В таблице 2 представлены значения $E_{1/2}$ Te (4+) в различных фонах (980 об/мин; 0,001M K_2TeO_3). В несбуферных 0,1M растворах хлоридов щелочных катионов на площадках

Таблица 2

Значения $E_{1/2}$ Te (4+) в различных фонах

| Электрод | $-E_{1/2}$, В (нас.к.э.) | | | |
|----------|---------------------------|-----------------------------|----------|---------------------|
| | 0,1M LiCl | 0,1M NH_4Cl | 0,1M HCl | 0,05M бура (pH 9,2) |
| Pt | - | 0,63 | - | - |
| Ta | 1,07 | 0,68 | 0,35 | 0,85 |
| Cd | 1,07 | 0,80 | 0,74 | 0,94 |
| Zn | 1,29 | - | - | - |
| Pb | 0,99 | 0,60 | 0,50 | 0,77 |
| Sn | 0,96 | - | 0,51 | - |
| Cu | 0,86 | 0,53 | 0,12 | 0,71 |
| Cu-Hg | 0,98 | 0,60 | 0,17 | 0,81 |
| Ni | 0,94 | 0,64 | 0,33 | 0,84 |

предельного тока имеют-ся характерные для Te (4+)/2,3/ высокие пики тока (исключение -Pt).

В кислых растворах пики отсутствуют, а в щелочных они, как правило, меньше по высоте. Режим процесса - диффузионный (исключение - случаи Pt (0,1M NH_4Cl) и Cu-Hg (0,1M LiCl), где процесс

подчиняется закономерностям смешанной кинетики). По данным рентгенофазового анализа, продуктом восстановления Te (4+) во всех случаях является элементарный Te.

Te (6+), существующий в анионной форме преимущественно в щелочных растворах (pK_a (I) и (II) H_2TeO_4 равны 7,64 и 11,19), также проявляет вольтамперометрическую активность во всех трех состояниях: H_2TeO_4 , HTeO_4^- и TeO_4^{2-} , образуя, однако, волны в нейтральных и щелочных растворах лишь на металлах с высоким перенапряжением выделения водорода (вследствие весьма отрицательных значений $E_{1/2}$). В таблице 3 даны значения $E_{1/2}$ Te (6+) в различных фонах (980 об/мин; 0,001M Na_2TeO_4). В случае электродов из Cd, Pb и Zn волны Te (6+) наблюдаются и при pH II и выше.

Таблица 3

Значения $E_{1/2}$ Te (6+) в различных фонах

| Электрод | $-E_{1/2}$, В (нас.к.э.) | | |
|----------|---------------------------|-----------------------------|--------|
| | 0,1M LiCl | 0,1M NH_4Cl | pH 9,2 |
| Cd | - | 1,48 | 1,62 |
| Pb | - | 1,46 | 1,73 |
| Zn | 1,67 | 1,56 | 1,62 |
| Cu-Hg | - | 1,34 | - |

В кислых растворах в присутствии Te (6+) наблюдается существенная деполяризация, однако волны не формируются. Режим процесса - смешанный. Продуктом

восстановления во всех случаях является элементарный Te.

Полученный нами обширный экспериментальный материал по вольтамперометрии оксидионов Se и Te на твердых электродах подтверждает правомерность известных схем механизма электро-восстановления Se (4+) и Te (4+), предложенных Линггейном и

Нидрач /2/ для случая ртутного капящего электрода, существенно дополняя их новыми экспериментальными доказательствами.

Характерной особенностью вольтамперометрии окислосоединений халькогенов является зависимость восстановимости последних от их состояния в растворе: восстановлению подвергаются, прежде всего, недиссоциированные состояния или анионы с меньшим зарядом. Так, $S(6+)$ и $Se(6+)$, существующие в анионной форме при $pH > -3$, не восстанавливаются в данной области кислотности. В то же время $Te(6+)$, существующий в виде H_2TeO_4 до $pH \sim 8$, как уже упоминалось, образует волны восстановления на ряде электродов. $Se(4+)$ дает хорошо выраженные волны лишь в кислых растворах в виде H_2SeO_3 (о восстановимости H_2SO_3 , разлагающейся при $pH < 3$ с образованием SO_2 , судить трудно). HSO_3^- инертен к восстановлению, $HSeO_2^-$ обнаруживает слабую восстановимость, а анионы SO_3^{2-} и SeO_3^{2-} не восстанавливаются. В случае $Te(4+)$ восстановлению подвергаются все три состояния, однако значения $E_{1/2}$ H_2TeO_3 гораздо менее отрицательны, чем таковые анионов.

Рост восстановимости оксиданионов халькогенов в ряду $S < Se < Te$ можно объяснить, как и в случае аналогичного явления в подгруппе галогенов /4/, облегчением образования электрохимически активного ассоциата аниона с донорами протонов — молекулами воды. В ряду $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ происходит уменьшение электроотрицательности халькогенов, о чем связан рост полярности связи халькоген-кислород, обуславливающий облегчение образования водородных связей между анионом и молекулами воды, а, следовательно, и формирование электроактивных ассоциатов. Это особенно заметно в случае оксиданионов теллура, в то время, как в случае таковых серы и селена ввиду близости их электроотрицательностей, а, следовательно, и полярностей связей их с кислородом электровосстановление оксиданионов S и Se практически идентично.

Л и т е р а т у р а

1. Кварацхелия Р.К., Мачавариани Т.Ш. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 303.
2. Lingane J.J., Niedrach L.W. // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 196.
3. Яданов С.И., Пац Р.Г. // Электрохимия. 1965. Т. 1. С. 947.
4. Кварацхелия Р.К., Мачавариани Т.Ш., Кварацхелия Г.Р. Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 1612.

О РАСХОДИМОСТИ И ОТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЕМКОСТИ ПЛОТНОЙ ЧАСТИ
ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В НЕКОТОРЫХ НОВЫХ МОДЕЛЯХ
КОНТАКТА МЕТАЛЛ-РАСТВОР ПОВЕРХНОСТНО-НЕАКТИВНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

З.Б.Ким, А.А.Корнышев, М.Б.Партенский

Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

В работах /1-3/ с использованием точно-решаемых "электро-механических" моделей двойного слоя и результатов микроскопических модельных расчетов, показано отсутствие физических запретов на существование таких аномалий у одной из составляющих емкости всего контакта - емкости плотной части - как расходимость и отрицательность в некоторой области зарядов. Ранее традиционно считалось, что появление подобных аномалий свидетельствует либо о нефизичности использованной теоретической модели, либо о неадекватном выборе числовых значений модельных параметров. Эта точка зрения стимулировала полезную дискуссию о молекулярных моделях плотного слоя (см. например /4/), вызванную "катастрофой Купера-Харрисона"-предсказанием отрицательных значений емкости в этих моделях /5/. Однако в некоторых случаях ограничения, налагаемые искусственными требованиями конечности и положительности емкости, на наш взгляд, обедняли предсказательные способности теоретических моделей двойного слоя. Поэтому наряду с дальнейшим усовершенствованием описания контакта металл/электролит полезно обратиться к некоторым уже существующим моделям и, оставаясь в рамках физически разумного, проварьировать значения входящих в них параметров, чтобы выяснить, не предсказывают ли эти модели аномальное поведение емкостных кривых наряду с "нормальными" зависимостями, уже описанными в этих работах. Заметим, что вопрос об аномалиях емкости является принципиальным, поскольку с отрицательностью емкости тесно связана проблема устойчивости и критических свойств двойного электрического слоя /3/.

В настоящей работе показано, что известные модели плотного слоя, учитывающие диффузность электронного распределения на границе металл/раствор, при разумных значениях модельных параметров приводят к расходимости и отрицательности дифференциальной емкости плотной части двойного слоя в некоторой области зарядов. В модели Шикклера и Хендерсона /6/, не учитывающей релаксацию равновесного положения молекул растворителя в плотном слое, дифференциальная емкость может ста-

новиться отрицательной в окрестности точки нулевого заряда, как показывает выполненный нами расчет с более реалистичными значениями параметров взаимодействия электронов металла с растворителем. В моделях, учитывающих релаксацию – в частности в моделях Хэлли и Прайса /7/ и Фельдмана, Корнышева и Партенского /8/ – эта аномалия смещается в область анодных зарядов. Проведен критический анализ рассмотренных моделей и обсуждаются возможные экспериментальные проявления подобных аномалий, существование которых может радикально изменить интерпретацию некоторых участков емкостных кривых.

Л и т е р а т у р а

1. Feldman V.I., Kornyshev A.A., Partenskii M.B. //Extended Abstracts of 37th ISE Meeting. Vilnius, 1986.V.3.P.263.
2. Feldman V.I., Kornyshev A.A., Partenskii M.B.//J.Electroanal.Chem. 1987. V.237. P. 1.
3. Feldman V.I., Partenskii M.B., Vorob'ev M.M.//Prog.Surf. Sci. 1986. V. 23. P. 1.
4. Parsons R. //J.Electroanal.Chem. 1980. V. 109. P. 363; Parsons R., Reeves R. //ibid. 1981. V. 123. P. 141; Nikitas P. //ibid. 1987. V. 227. P.237; Marshall S.L., Conway B.E. //ibid. P.245; J.Chem.Phys. 1984. V.81. P.923.
5. Cooper J.L., Harrison J.A. //J.Electroanal.Chem. 1975.V. 66. P. 85.
6. Schmickler W., Henderson D. //J.Chem.Phys. 1986. V.85.P. 1650.
7. Halley J.W., Price D. //Phys.Rev. 1987. V.B35. P. 9095.
8. Feldman V.I., Kornyshev A.A., Partenskii M.B. // Solid State Commun. 1985. V. 53. P. 157.

ВЛИЯНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А.Г.Кичеев, Ю.А.Квашнин, С.Б.Калмыкова

Московский энергетический институт

Изучено электровосстановление молекулярного кислорода на вращающемся дисковом серебряном электроде в 0,1–1 М растворах гидроксида калия. Установлено, что катодные токи, даже после введения в них поправок на изменение растворимости кислорода, уменьшения коэффициента его диффузии и увеличение кинематической вязкости электролита с ростом активности гидроксида калия, падают при повышении содержания этого вещества в растворе.

Принимая, что электровосстановление молекулярного кислорода на серебре, как и на ртути [1], описывается уравнением

$$i = K c_{O_2} \exp[-\alpha F(E - \psi) n_{\alpha} / RT] , \quad (1)$$

где E – общее падение потенциала на границе электрод–раствор, ψ – падение потенциала в диффузной части двойного слоя, а потенциал полуволны связан с ψ потенциалом, как в [2], соотношением

$$E_{1/2} = (1 + 1/\alpha n) \psi + \text{const} \quad (2)$$

можно получить кинетическое уравнение, описывающее токи ионизации кислорода в исследуемых растворах:

$$i = K' c_{O_2} \exp\left[-\frac{\alpha n_{\alpha} F E}{RT}\right] \exp\left[\frac{\alpha F n_{\alpha}}{RT} \cdot \frac{E_{1/2} + \text{const}}{1 + 1/\alpha n}\right] . \quad (3)$$

Экспериментальная зависимость потенциала полуволны электровосстановления молекулярного кислорода от активности гидроксида калия описывается соотношением

$$E_{1/2} = a - b \ln a_{OH^-} , \quad (4)$$

где $b = 0,038$ В.

Подставляя (4) в (3), после преобразований получим уравнение, описывающее зависимость скорости восстановления кислорода от активности гидроксида калия:

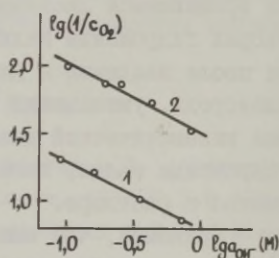
$$i = K'' c_{O_2} \exp\left[-\frac{\alpha n_{\alpha} F E}{RT}\right] a_{OH^-}^{-\frac{b}{(1 + 1/\alpha n)}} \cdot \frac{\alpha n_{\alpha} F}{RT} . \quad (5)$$

Принимая, что $\alpha=0,5$; $n_{\alpha}=1$; $n=4$, уравнение (5) можно преобразовать к виду

$$i = K''' a_{\text{OH}^-}^{-0,51} c_{\text{O}_2} \quad (6)$$

Соотношение (6) полностью описывает экспериментальную зависимость тока восстановления кислорода на вращающемся серебряном дисковом электроде от активности КОН (рис.).

Рис. Зависимость приведенного тока восстановления кислорода на вращающемся дисковом серебряном электроде от активности гидроксида калия: 1 - $E=0,925$ В, $\text{tg}\beta=0,51$; 2 - $E=0,825$ В, $\text{tg}\beta=0,52$.



Учитывая, что для вывода соотношения (6) использованы классические представления о влиянии двойного слоя на кинетику электродных реакций, можно считать, что наблюдаемый отрицательный порядок процесса восстановления кислорода по ионам гидроксида связан со сдвигом ψ потенциала при изменении концентрации КОН. Введение же поправок на влияние двойного слоя в кинетические уравнения приводит к выяснению истинного порядка электродной реакции восстановления кислорода на серебре, который при постоянном потенциале оказывается равным нулю /3/.

Л и т е р а т у р а

1. Багоцкий В.С., Яблокова И.Е. // Физическая химия. 1953. Т. 27. С. 1663.
2. Майрановский С.Г. Каталитические и кинетические волны в полярографии. М.: Наука. 1966.
3. Кичеев А.Г., Большой А.Е. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 706.

АДСОРБЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНОГО ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

В.И.Кичигин

Пермский государственный университет им. А.М.Горького,
Естественно-научный институт

Экспериментальное исследование адсорбционного поведения промежуточного продукта реакции выделения водорода ($H_{адс}$) и определение степени заполнения Θ поверхности электрода электрохимически активным атомарным водородом в зависимости от перенапряжения η является одной из основных проблем в кинетике данной стадийной реакции. Однако в настоящее время имеется мало количественных данных о величинах Θ как функции η для твердых электродов /1,2/. В значительной степени это связано с ограниченным числом методов, позволяющих при минимальном количестве допущений с хорошей точностью определять Θ на таких металлах, которые интенсивно растворяются или окисляются в области потенциалов ионизации водорода (металлы группы железа и др.).

Определение Θ возможно на основании измерения частотных зависимостей электродного импеданса по соотношению /3/:

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\Gamma_m F^2}{RT C_D} \Theta(1-\Theta), \quad (I)$$

где $\tau_1 = C_D(R_1 + R_2)$; $\tau_2 = C_D R_2$ — постоянные времени эквивалентной электрической цепи (рис.), описывающей поверхность раздела металл-электролит, на которой происходит катодное выделение водорода; C_D — емкость двойного электрического слоя; R_1, R_2 и C_D — параметры Фарадеевского импеданса; $\Gamma_m F$ — количество электричества, расходуемое на образование монослоя $H_{адс}$. Для поликристаллического железа в 0,5 М H_2SO_4 $\Gamma_m F^2 / RT C_D = 540$ (при $T=293K$). В области малых Θ уравнение (I) справедливо при различных механизмах выделения водорода /3/. Уравнение получено для Ленгмюровской изотермы адсорбции водорода, а в случае механизма разряд — электрохимическая десорбция кроме того принято $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ (α_1 и α_2 — коэффициенты переноса стадий).

Соотношение (I) было использовано для расчета степени заполнения поверхности железа зонной плавки (электрополиро-

ванный электрод) адсорбированным водородом в растворах серной кислоты; изучено влияние концентрации кислоты и добавок галогенид-ионов (Br^- , I^-) на величины θ при различных потенциалах E электрода.

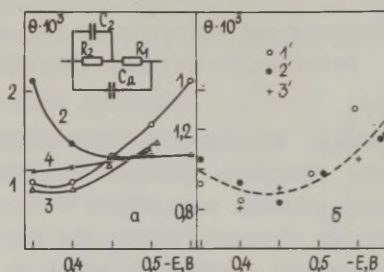


Рис. Эквивалентная схема для границы раздела железо-раствор H_2SO_4 и зависимость степени заполнения поверхности железа атомарным водородом от потенциала электрода в 0,5 М растворе H_2SO_4 , содержащем галогенид-ионы (а), и в растворах H_2SO_4 различной концентрации (б). 1 – без добавок. Добавки: 2 – 0,01 М KI; 3 – 0,01 М KBr; 4 – 0,1 М KBr. Концентрация кислоты, М: 1' – 0,5; 2' – 0,15; 3' – 0,05.

Решение уравнения (I) дает два значения θ , равноудаленные от $\theta = 0,5$. В работе /3/ критерием выбора одного из двух корней уравнения (I) было использование литературных данных /4–6/, согласно которым количество электрохимически активного водорода на Fe-электрод в сернокислых растворах незначительно. Однако следует заметить, что литературные данные не однозначны; например, согласно /7/, на железе в 0,5 М H_2SO_4 $\theta > 0,95$. Если изучить влияние поверхностно-активного вещества (ПАВ), характер действия которого на адсорбцию водорода известен, на величину τ_2/τ_1 , то можно сделать обоснованный выбор из двух корней уравнения (I). Если, например, адсорбция ПАВ уменьшает поверхностную концентрацию $\text{H}_{\text{адс}}$, то при исходной $\theta < 0,5$ добавка данного ПАВ приведет к уменьшению τ_2/τ_1 , а при исходной θ , существенно превышающей 0,5, – к увеличению τ_2/τ_1 (если снижение θ в результате адсорбции ПАВ не слишком велико). Опыт показывает, что адсорбция I^- -ионов (которые, как известно, оказывают десорбирующее действие на $\text{H}_{\text{адс}}$ на переходных металлах) на Fe

в 0,5 М H_2SO_4 при $E = -0,5$ В (н.в.э.) уменьшает отношение постоянных времени τ_2/τ_1 . Этот результат согласуется с ранее высказывавшимися предположениями о том, что θ на Fe-электроде в кислых растворах мала. Низкие значения θ (рис.) оправдывают применение соотношения (I), справедливого для изотермы Ленгмюра.

В растворе 0,5 М H_2SO_4 , не содержащем галогенидов, зависимость θ от потенциала электрода проходит через минимум /3/. Добавка 10^{-2} М KI изменяет форму θ, E -кривой: в изученной области потенциалов θ уменьшается при увеличении катодной поляризации (рис. а, кривая 2). Введение в раствор 10^{-2} М KBr несколько понижает θ при всех E (рис. а, кривая 3), а при увеличении концентрации бромидов до 0,1 М наблюдается θ, E -зависимость (рис. а, кривая 4), промежуточная по форме между кривыми для малой концентрации бромидов и для иодида.

Существенные изменения θ, E - зависимости в результате адсорбции I^- могут быть связаны с изменением кинетических параметров процесса выделения водорода (коэффициентов переноса и констант скорости стадий разряда и электрохимической десорбции). Экстремум на θ, E -кривой, наблюдаемый в чистом растворе кислоты, может иметь место при $\alpha_1 \neq \alpha_2$ /8/. Исчезновение минимума θ при адсорбции I^- , вероятно, означает, что соотношение между α_1 и α_2 меняется.

Заполнение поверхности Fe-электрода атомарным водородом почти не зависит от концентрации серной кислоты в интервале 0,05 - 0,5 М (рис. б), что находится в согласии с механизмом разряд - электрохимическая десорбция.

Л и т е р а т у р а

1. Паст В.//Учен. зап. Тартуск. ун-та.1986.Вып.757.С.22.
2. Conway B.E., Bai L.//J.Electroanal.Chem.1986.V.198.P.149.
3. Кичигин В.И.//Электрохимия.1987.Т.23.С.1689.
4. Bockris J.O'M., McBreen J., Nais L.//J.Electrochem.Soc. 1965.V.II2.P.1025.
5. Алумаа А., Кооритс А., Паст В.//Учен.зап.Тартуск.ун-та. 1968.Вып.219.С.56.
6. Dafft E.G., Bohnenkamp K., Engell H.J.//Corros.Sci.1979. V.19.P.591.
7. Saraby-Rejntjes A.//Electrochim.Acta.1986.V.31.P.251.
8. Эренбург Р.Г.//Электрохимия.1974.Т.10.С.1641.

ОБРАЗОВАНИЕ, ХЕМОСОРЕПЦИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЕРЕКИСНОГО РАДИКАЛА КИСЛОРОДА НА НИКЕЛЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В.Н.Ковтун, Ю.М.Ложкарев, А.В.Фадеева

Днепропетровский государственный университет

Согласно современным представлениям реакция выделения кислорода (РВК) протекает по стадийному механизму с участием в качестве промежуточных частиц не менее трех типов адсорбированных радикалов: OH , O и HO_2 . Изучение их образования, адсорбции и химической активности имеет важное значение не только для выяснения механизма РВК, но и электродных реакций других типов, например, реакций анодного окисления веществ, образования поверхностных оксидов, гетерогенного катализа и т.д.

Исследования промежуточных продуктов РВК на никелевом электроде в сернокислых растворах с использованием в качестве реактива на $(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{адс}}$ катионов $\text{Ti}(\text{IV})$, метода фарадеевского импеданса и $E_{\text{сг}}$ -кривых спада потенциала позволили идентифицировать адсорбированный радикал HO_2 и установить по крайней мере два типа его адсорбции.

В области потенциалов 1,7 - 2,1 В адсорбированный на поверхности электрода пероксид не оказывает заметного влияния на анодные процессы (растворение металла, окисление и адсорбция органических веществ и др.) и поэтому обнаружен нами лишь по реакции взаимодействия с катионами $\text{Ti}(\text{IV})$, в результате которой образуется довольно прочный окрашенный пероксокомплекс титана / 1 /.

В области потенциалов 1,7 - 2,1 В адсорбированный пероксид можно обнаружить как по реакции с $\text{Ti}(\text{IV})$, так и методом снятия кривых спада потенциала электрода после выключения поляризующего тока / 2 /. Величина потенциала задержки ($E_{\text{з}}$) на $E_{\text{сг}}$ -кривой спада потенциала, по которой можно судить о природе вещества, соответствует термодинамически рассчитанному потенциалу для реакции образования перекиси водорода при окислении воды $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$

$$E_p = 1,77 - 0,059 \text{ pH, В.}$$

В результате адсорбции пероксида в этой области поляризации происходит торможение скорости реакции перехода металла в раствор. В частности для реакции анодного растворения никеля с этим связано возникновение так называемой области вторичной пассивации. Возникают условия для адсорбции молекул органических веществ и катионов переходных металлов. Такой характер действия пероксида на анодные процессы можно объяснить прочной хемосорбцией HO_2 радикала с образованием соединения типа поверхностного комплекса.

Переход от слабой или умеренной адсорбции HO_2 в области $E = 1,5 - 1,7$ В к прочной хемосорбции при $E > 1,7$ В происходит в связи с изменением состава и свойств поверхностного оксида на никелевом электроде.

Степень заполнения поверхности никелевого электрода хемосорбированным пероксидом (θ) зависит от потенциала. Эта зависимость имеет экстремальный характер с максимумом при $E = 1,9$ В.

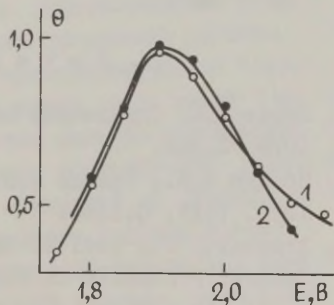
Рассмотрена теоретически ожидаемая зависимость θ от E в предположении, что реакция выделения кислорода идет по четырем стадиям электрохимического механизма / 3 / :

$$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}^+ + e \text{ (I)}; \quad \text{HO} \rightarrow \text{O} + \text{H}^+ + e \text{ (II)};$$

$$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}^+ + e \text{ (III)}; \quad \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}^+ + e \text{ (IV)}$$

с лимитирующими стадиями (I) и (IV). Хорошее совпадение теоретически и экспериментально найденной θ, E -зависимости (рис.) позволяет сделать вывод о том, что экстремальный

Рис. Зависимость степени заполнения поверхности никелевого анода (H_2O_2) адс (θ) от (E): 1- экспериментально найденная; 2- теоретически рассчитанная.



характер этой зависимости связан с кинетическими закономерностями стадий образования и адсорбции промежуточных частиц.

Что касается химической активности адсорбированного NO_2 радикала, то она проявляется прежде всего в реакциях взаимодействия с поверхностными оксидами металлов, реакциях окисления некоторых органических веществ и процессах адсорбции и окисления катионов переходных металлов.

Проведенные исследования адсорбции катионов переходных металлов на никеле в области высоких анодных потенциалов показали, что катионы металлов адсорбируются на поверхности электрода лишь в области хемосорбции пероксида. Зависимость заполнения поверхности адсорбированными катионами от их объемной концентрации описывается логарифмической изотермой Темкина

$$\theta = a + \frac{1}{x} \ln c_{\text{кат}}.$$

Адсорбируемость катионов, т.е. степень заполнения поверхности для одинаковой объемной концентрации, возрастает в ряду NH_4^+ , Co^{2+} , Tl^{3+} , Tl^+ , Pd^{2+} и довольно значительно меняется при переходе от одного катиона к другому. Например, равные значения $\theta_{\text{кат}}$ достигаются для концентрации катионов Co^{2+} и Pd^{2+} соответственно равных 10^{-2} и 10^{-5} моль/л.

Скорость адсорбции указанных катионов описывается уравнением Рогинского-Зельдовича, а константа скорости адсорбции при переходе от одного катиона к другому меняется примерно в том же ряду, что и адсорбируемость. Высказано предположение, что с хемосорбцией пероксида не только возникают условия для адсорбции катионов металлов, но и дальнейшее их окисление происходит с непосредственным участием пероксида.

Л и т е р а т у р а

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1979. С.384.
2. Ковтун В.Н., Грещик А.М., Журавель В.П. // Электрохимия. 1981. Т.17. С.1695.
3. Trassatti S., Lodi G. Electrodes of Conductive Metallic Oxides. //Studies in Physical and Theoretical Chemistry. V. 11. Amsterdam e.a., Elsevier. 1981. pp. XII-XIII. Part B. P. 521.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И АДСОРЦИИ
НА ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ВРАЩАЮЩИХСЯ ЭЛЕКТРОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ
НА БАЗЕ ПЭ ЭВМ

В.А.Козлов, Е.В.Хртаева, Р.А.Герасимов

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Автоматизация процессов измерения и обработки информации позволяет в рамках одного эксперимента реализовать ряд методик и на основе сопоставления результатов получить более точное представление о механизме процесса. В своей работе мы использовали автоматизированный информационно-измерительный комплекс на основе ВДЭ и персонально-профессиональной электронно-вычислительной машины "Искра 226.6" /1/.

Аттестация исследуемой электрохимической системы проводилась путем записи кривых дифференциальной емкости на покоящемся исследуемом и индикаторном ртутном электродах. Дополнительно, на ртутном индикаторном электроде измерялся потенциал нулевого заряда (п.н.з.). Измерение п.н.з. осуществлялось путем регистрации акустических (электрокапиллярных) волн, генерируемых на поверхности ртутного электрода при модуляции его потенциала (аналогично модуляции при измерениях дифференциальной емкости). По условию эксперимента записываемая кривая зависимости величины сигнала от потенциала проходит через нуль при потенциале электрокапиллярного максимума. Метод реализован с использованием усилителя-преобразователя УПИ-1 и пьезоэлектрического датчика, прикрепленного к стенке стеклянной электрохимической ячейки, амплитуда модулирующего сигнала может быть менее 1 мВ, частота от 100 до 500 Гц (подбирается одна из резонансных частот капиллярных волн). Погрешность лимитируется в основном воспроизводимостью электрода сравнения, в нашем случае - хлорсеребряного в насыщенном растворе хлорида калия.

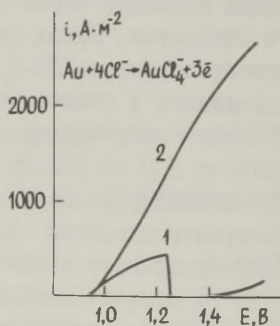
На основе совокупности адмиттансметрических измерений в системе оловянный электрод/водный раствор, содержащий 2 г-экв/л серной кислоты в качестве фонового электролита и 0,16 моля/л триэтанолamina показано, что в начальный момент времени адсорбция носит диффузионный характер и степень заполнения поверхности достигает предельного, независимого от времени и скорости вращения электрода значения, что может

служить доказательством отсутствия электрохимической реакции на электроде с участием молекул триэтанолamina.

Аналогичные измерения, проведенные в присутствии продуктов реакции кротонового альдегида и этилового спирта показали, что при их совместной концентрации в растворе на уровне 5...10 мл/л кривые дифференциальной емкости изменяются при изменении скорости вращения электрода обратимо. С увеличением скорости вращения электрода С,Е-кривая смещается к меньшим значениям емкости, и наоборот. Время релаксации емкости при изменении скорости вращения составляло несколько десятков секунд. В отличие от кривых, записанных в растворе триэтанолamina, активная составляющая адмиттанса была всегда отлична от нуля и вела себя синхронно С,Е-кривым. Результаты можно интерпретировать, предположив, что на электроде протекают реакции с участием органических соединений в условиях смешанной кинетики. Надежно зарегистрировать процесс превращения органического вещества на основе поляризационных кривых в данном случае, по-видимому, не удастся ввиду его низкой скорости по сравнению с токами разряда компонентов фона. Таким образом, использованный нами метод позволяет косвенным путем оценить скорость реакции органического вещества на электроде.

Кроме того показано, что процесс пассивации золотого электрода в исследованных нами водных растворах, содержащих хлор-ионы, преимущественно связан с адсорбцией продуктов реакции галогена с металлом. Из рисунка следует, что падение

Рис. Кривые зависимости тока реакции i на золотом электроде от потенциала E в водном растворе 0,3 г-экв/л хлорида калия + 0,001 г-экв/л серной кислоты: 1 — на покоящемся электроде; 2 — при скорости вращения 5000 об/мин.



тока реакции в области потенциалов 1,2...1,4 В на покоящемся электроде (кривая 1), объясняемое процессом окисления поверхности кислородом [2,3], в нашем случае вызвано другими причинами (отличен состав раствора), поскольку на кривой 2,

записанной при скорости вращения электрода 5000 об/мин, указанный минимум полностью исчезает. Дополнительно, на построенной по данным потенциостатической хроноамперометрии кривой зависимости истинного кинетического тока реакции от потенциала электрода минимум также отсутствует. На аналогичной кривой, построенной по данным гидродинамической амперометрии (кривых зависимости тока реакции от корня квадратного из скорости вращения электрода при фиксированном потенциале $/I/$) минимум также отсутствует. Данные по потенциодинамике обнаруживают гистерезис при анодном и катодном направлениях развертки потенциала, исчезающий, однако, при скоростях развертки ниже 0,1 мВ/с. Данные по адмиттансметрии не подтверждают наличия окисного слоя на поверхности электрода в области потенциалов минимума. При анализе совокупности экспериментов мы пришли к выводу, что окисный слой на поверхности не возникает из-за адсорбции хлор-иона и продукта его реакции с золотом – аниона золотохлористоводородной кислоты. Адсорбция последнего блокирует поверхность покоящегося электрода в области потенциалов 1,2...1,4 В. В условиях хроноамперометрического, гидроамперометрического, гидровольтамперометрического и потенциодинамического (при скоростях развертки ниже 0,1 мВ/с) экспериментов адсорбционная пленка успевает разрушиться из-за диффузии анионов вглубь раствора.

Л и т е р а т у р а

1. Козлов В.А., Тедорадзе Г.А., Юртаева Е.В. // Тезисы докладов IX всесоюзного совещания по полярографии. Усть-Каменогорск. 1987. Ч. 2. С. 268.
2. Gaur J.N., Schmid G.M. // J. Electroanal. Chem. 1970. V. 24. P. 279.
3. Watanabe T., Tanimoto Y., Nakagaki R., Hiramatsu M., Sakata T., Nagakura S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1987. V. 60. P. 4163.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ДЭС И КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ НА ОКСИДАХ МЕТАЛЛОВ

Г.А.Кокарев, В.А.Колесников, Ю.И.Капустин, И.М.Кодинцев

Московский химико-технологический институт

им. Д.И.Менделеева

Рассматривается механизм заряжения поверхности электропроводимых оксидов типа IrO_2 , RuO_2 , PtO_2 , а также PtO_2 , MnO_2 , Co_3O_4 и другие с точки зрения обратимости их по ионам кристаллической решетки (в особенности по ионам O^{2-}) и ионов гидроксония водного раствора электролита, не содержащего редокс-системы, а также в присутствии последней.

Показано, что величина заряда поверхности оксида при $E=0$ определяется в основном величиной $(pH-pH_0)$ и в меньшей степени природой электролита /1,2/.

Экспериментально изучена адсорбция неорганических ионов и некоторых органических веществ. Показано, что существенной особенностью адсорбционного процесса является перенос заряда, в некоторых случаях — деструкция адсорбата, а также внедрение адсорбированных ионов в поверхностный слой оксидного электрода. Случай адсорбции с деструкцией иона наблюдали для иона SCN^- на электродах из Co_3O_4 и ОРТА. Указанные явления обнаружены с помощью радиометрии, а также методами измерения ζ -потенциала и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) /3/.

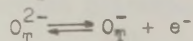
В таблице приведены результаты РФЭ-анализа поверхности ОРТА (30 % масс. Ru) после адсорбции различных ионов в течение 1 часа.

Химический сдвиг (Δ) рассчитывали как разность энергий связи характеристических электронов внутренних оболочек после адсорбции и до нее.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что в результате протекания адсорбции происходит существенные изменения электронной плотности адсорбированных анионов, особенно в случае H_2PO_4^- , а также и поверхностного слоя ОРТА (~2,5 нм). Имеющиеся результаты позволяют предположить, что в указанном тонком слое твердой фазы в процессе адсорбции возможно протекание окислительно-восстановительных реакций типа:



и (или)



Таблица

Величины химических сдвигов (эВ) у адсорбата и адсорбента в системе ОРТА-водный раствор электролита

| Состав раствора | Адсорбат | А д с о р б е н т | | |
|--|---|--|--|--------------------------------------|
| | A ⁻ | Ru | Ti | O |
| 0,1 М KF рН 4,0 E=1,2 В | F ⁻ $\Delta = -4,8$ | $\Delta_1 = 0$ $\Delta_2 = 1,0$ | $\Delta_1 = 1,5$ $\Delta_2 = 0$ | $\Delta_1 = 1,1$ $\Delta_2 = 0,1$ |
| 0,1 М CH ₃ COONa рН 8,0 E=1,0 В | CH ₃ $\Delta_1 = -1,4$ COO ⁻ $\Delta_2 = -1,8$ | $\Delta_1 = -0,4$ $\Delta_2 = -0,5$ | $\Delta_1 = -0,5$ $\Delta_2 = -0,1$ | $\Delta_1 = 1,8$ $\Delta_2 = 0,6$ |
| 0,01 М NaH ₂ PO ₄ рН 3,55 E=1,2 В | P $\Delta_1 = -0,3$ $\Delta_2 = 4,8$ $\Delta_3 = 9,3$ | $\Delta_1 = -0,4$ $\Delta_2 = 0,5$ | $\Delta_1 = -0,5$ $\Delta_2 = 0,0$ | $\Delta_1 = 1,0$ $\Delta_2 = 0,5$ |
| 1,0 М KCl рН 3,0 E=1,4 В | Cl ⁻ $\Delta = 0,2$ | $\Delta_1 = -0,4$ $\Delta_2 = -1,4$ | $\Delta_1 = -0,6$ $\Delta_2 = -0,2$ | $\Delta_1 = 1,9$ $\Delta_2 = 0,0$ |
| 0,01 М NH ₄ NO ₃ рН 5,9 E=1,2 В | NO ₃ ⁻ не обнаруж. | $\Delta_1 = -0,2$ $\Delta_2 = -0,6$ | $\Delta_1 = -0,4$ $\Delta_2 = 0,1$ | $\Delta_1 = 1,9$ $\Delta_2 = 0,5$ |

Химический сдвиг для NH₄⁺ составил -1,6 эВ.

Сравнение радиометрических и РФЭ-измерений адсорбции ионов типа H₂PO₄⁻, SO₄²⁻ позволяют сделать заключение, что одной из причин отсутствия влияния E-потенциала на адсорбцию (рН=const) обусловлено локализацией подавляющего количества адсорбированных ионов в поверхностном слое твердой фазы оксида, т.е. за пределами слоя Гельмгольца /4/.

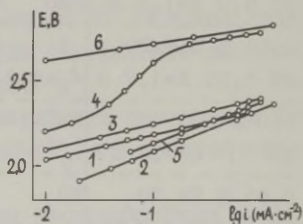
Другая причина состоит в том, что при анодной поляризации вследствие обогащения оксида кислородом растет равновесный потенциал последнего, что обуславливает низкие величины перенапряжения и слабую напряженность электрического поля в двойном слое. При катодной поляризации адсорбат оказывается внедренным в оксидную пленку, что имеет следствием смещение равновесного потенциала в катодное направление.

В присутствии в растворе органических соединений электрокаталитические свойства оксидных электродов обусловлены возможностью окисления органических молекул кислородом, стабилизированным кристаллической решеткой оксида, который образуется в результате разряда молекул H₂O или ионов OH⁻. Стадия адсорбции органических веществ на поверхности оксидного электрода не является необходимой. Перенос заряда в этом случае может осуществляться от органической молекулы на адсорбирован-

ных измерений электроокисления изо-бутанола на аноде из PbO_2 /3/. В кислых растворах при полном отсутствии адсорбции спирта электроокисление протекает с высоким выходом по току.

На рис. представлены поляризационные кривые, полученные на аноде из PbO_2 в чистых растворах $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (кривая 3) и в присутствии $0,5 \text{ M}$ изо-бутанола (кривая 2). Для сравнения показана также кривая для Pt -анода (кривые 1 и 4). Параллельно с измерением тока и потенциала проводили анализ готовых продуктов электролиза (CO_2 и O_2), что также позволило получить парциальные кривые электроокисления изо-бутанола.

Рис. Анодные поляризационные кривые на электродах из PbO_2 и Pt в $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и в $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ M}$ изо-бутанол: 1 - $\text{Pt}, \text{H}_2\text{SO}_4$; 2 - PbO_2 , изо-бутанол; 3 - $\text{PbO}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$; 4 - Pt , изо-бутанол; 5 - PbO_2 , изо-бутанол, парциальная; 6 - Pt , изо-бутанол, парциальная.



Из рис. следует, что на электроде из PbO_2 анодный потенциал приблизительно одинаков в растворе H_2SO_4 и в присутствии спирта. На платиновом аноде в присутствии изо-бутанола наблюдали сильное торможение реакции выделения кислорода, причем заметные скорости электроокисления спирта достигались только при $E > 2,6 \text{ В}$, а на PbO_2 - при $E > 2,1 \text{ В}$. Характерно, что на оксидах типа $\text{PbO}_2, \text{RuO}_2, \text{IrO}_2, \text{PtO}_2$ наблюдается незначительное торможение анодного процесса выделения кислорода даже в присутствии большого количества органических соединений вплоть до высоких концентраций последних.

Л и т е р а т у р а

1. Кокарев Г.А., Колесников В.А. //Тр.Моск.хим.-техн. ин-та им. Д.И.Менделеева. 1981. Вып. II7. С.18.
2. Андреев В.Н., Казаринов В.Е. //Итоги науки и техники.Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1983. Т. 19. С. 47.
3. Кокарев Г.А., Колесников В.А., Капустин Ю.И. и др.//Тр.Моск.хим.-техн.ин-та им.Д.И.Менделеева.1984. Вып.131. С.113.
4. Кокарев Г.А., Колесников В.А., Капустин Ю.И.//Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII. Тарту: изд. ТТУ. 1985. С. 151.

ХЕМОСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА, НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЛАТИНЕ В КАРБОНАТНО-БОРАТНЫХ РАСТВОРАХ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПЕРОКСОБОРАТА НАТРИЯ

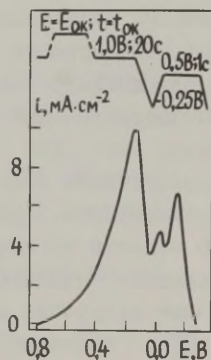
Н.Б.Кондриков, И.Е.Ильин, Е.Д.Киселев, И.В.Кучма,
В.П.Бердугина

Дальневосточный государственный университет

В продолжение исследований по механизму процессов в электролизе пероксбората натрия (ПОБН) [1,2] изучено влияние хемосорбции кислорода, неорганических ионов и молекул, а также некоторых органических веществ на кинетику и селективность основных и побочных реакций в карбонатно-боратных растворах (КБР) на платиновом (ПТ) и $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt}$ электродах [3] комплексом поляризационных, потенциодинамических и балансовых измерений.

Импульсным потенциодинамическим методом (ИМП) ($dE/d\tau = 25+50 \text{ В/с}$) в интервале потенциалов 2–5 В (х.с.э.) и временах окисления платины (ПТ) в КБР от 10^{-4} до 10^4 с с последующим восстановлением хемосорбированного кислорода (ХК) в 0,5М H_2SO_4 наряду с известными формами ХК обнаружена ранее не описанная форма ХК, фиксирующаяся катоднее пика восстановления (ПВ) ХК-2 и отвечающая более прочно связанной форме ХК – ХК-5 (рис.).

Рис. Потенциодинамическая катодная кривая платины в 0,5 М H_2SO_4 при $v = 50 \text{ В/с}$ и 12°C после окисления, $\tau = 300 \text{ с}$, в КБР при $E = 3 \text{ В}$.



Увеличение амплитуды ПВ этой формы со временем предварительного окисления в КБР, а также уменьшение амплитуды ПВ ХК-2 свидетельствует о генетической связи формы ХК-2 и ХК-5. Причиной фиксации последней, вероятно, является "соадсорбция"

кислородсодержащих частиц - анионов CO_3^{2-} , продуктов их разряда или перекисных карбонатных частиц типа перкарбонат-анионов. Дифференциация ПВ ХК-2 и ХК-5 улучшается с понижением температуры, ПВ ХК-5 фиксируется независимо от программы активации и при окислении полированного ПТ анода.

Влияние добавок на селективность реакций образования ПОБН, РВК, коррозию ПТ неоднозначно трактуется в литературе /4,5/. Наиболее характерным является рассмотрение из воздействия на вторичные химические и каталитические стадии в электролизе ПОБН. Нами показано, что большинство из исследованных добавок изменяют состояние поверхности ПТ, модифицируют ее, обладая эффектами кинетического и адсорбционного "последствия". Как правило, добавки снижают заполнение ПТ электрода ХК-2 в соответствии с эмпирическим уравнением $\theta = a + \text{B} \lg C_{\text{доб}}$, формально соответствующим логарифмической изотерме. Вместе с тем, ПТ электрод, обработанный в присутствии как неорганических, так и органических добавок, показывает заниженное заполнение по ХК-2, $\Delta\theta_{\text{ХК-2}} = 0,1 - 0,2$ в растворах без добавки, в течение длительного времени - адсорбционное "последствие", а также повышенные выходы по току (ВТ) ПОБН - кинетическое "последствие", связанные с модификацией поверхности окисленной ПТ.

В отличие от достаточно изученных влияний серосодержащих добавок в электролизе пероксидисульфата /4/, в электролизе ПОБН промотирующим действием обладают азотсодержащие соединения, а при наличии одноименного аниона с карбонатным электролитом - NH_4^+ -ион. Зависимость прироста ВТ ПОБН от концентрации NH_4^+ ($\Delta\text{ВТ}$) описывается кривой с $\text{max } \Delta\text{ВТ}$, приходящимся на $C = 0,008 \text{ M NH}_4^+$. Адсорбционная способность последнего ниже CNS^- -иона, для которого в аналогичных условиях $\text{max } \Delta\text{ВТ}$ соответствует $C = 10^{-4} \text{ M CNS}^-$. При совместном присутствии этих ионов наблюдается конкурентный характер их хемосорбции, однако промотирующие эффекты выше для NH_4^+ -иона. В области потенциалов РВК в КБЭ продукты окисления NH_4^+ -иона снижают заполнение ПТ электрода ХК, а также частично подавляют адсорбцию водорода. Адсорбированные продукты окисления NH_4^+ восстанавливаются в течение нескольких циклов, прочно хемосорбируясь на ПТ, и проявляют эффекты кинетического "последствия".

Модификация поверхности ПТ аммиаком сохраняется и в области потенциалов электролиза ПОБН. ИМП зафиксировано снижение парциального заполнения ПТ ХК-2, смещение потенциа-

лов восстановления ХК-1, ХК-3 в анодную сторону.

Предполагая модифицирующее действие азотсодержащих соединений, находящихся в виде добавок в КБР, мы провели модификацию активной массы пленочных Ti/SnO_2-Pt анодов в процессе формирования терморазложением соответствующих азотсодержащих солей /6/. В этом случае получены эффекты увеличения селективности, близкие к действию добавок из растворов КБР. Методами ОЖЕ-спектроскопии и РФЭС зафиксировано наличие азота по глубине покрытия и изменение электронного состояния платины и ее оксидов. Вышесказанное свидетельствует об общности процессов модификации платины со стороны электрода и раствора и роли электрокаталитических факторов в процессах электросинтеза пересоединений.

Показана связь между электрокаталитическими явлениями и коррозией ПТ в условиях электросинтеза ПОБН, в частности, высокое ингибирующее действие роданид-ионов и промотирующее влияние трилона-Б в соответствии с уравнением $I_{Pt}/I = K C^{0,6}$, обусловленные снижением $\theta_{ХК-2}$ для первого и увеличением $\theta_{ХК}$ для второго и, в целом, чувствительностью коррозионной реакции к составу КБР и концентрациям добавок /2/.

На основе вышеизложенных представлений разработан способ модификации электрода для процессов электросинтеза пересоединений и ряд электролитов с азотсодержащими промотирующими добавками /6,7/.

Л и т е р а т у р а

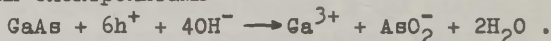
1. Кондриков Н.Б., Ильин И.Е., Киселев Е.Ю., Григорьева И.В. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах УП. Тарту: изд. ТТУ. 1985. С. 156.
2. Kondrikov N.B., Kiseliiov E.Yu., Berdiugina V.P., Ilyin I.E. Shub D.M., Chemodanov A.N. // 37th ISE Meeting. Extended Abstracts. Vilnius. 1986. V.IV. P. 316.
3. Киселев Е.Ю., Шуб Д.М., Кондриков Н.Б. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1685.
4. Кувинова И.Я., Яковлева А.А. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1354.
5. Торопцева Н.Т., Хомутов Н.Е., Виноградов Т.В. // Ж. прикл. химии. 1979. Т. 52. С. 2270.
6. А.с. СССР № 1333717. БИ. 1987. № 32.
7. А.с. СССР № 1109480. БИ. 1984. № 31.

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ИОНАМИ ТРЕХХЛОРИСТОГО РУТЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ КОНТАКТА ПОЛУПРОВОДНИК-ЭЛЕКТРОЛИТ

Л.Д.Коноваленко, В.Ф.Мусарова

Одесский государственный университет им. И.И.Мечникова

Среди практических приложений фотоэлектрохимии полупроводников заметное место занимает преобразование солнечной энергии в электрическую, что вызвано постепенным истощением запасов ископаемого топлива и обострением экологических проблем. К сожалению, несмотря на целый ряд преимуществ, которыми обладают регенеративные солнечные элементы, применение их затруднено в связи с незначительной эффективностью преобразования. Для повышения последней необходимо соблюдение ряда требований, в частности, касающихся оптимальной ширины запрещенной зоны полупроводника. Последнему требованию наиболее полно удовлетворяет арсенид галлия, ширина запрещенной зоны которого находится в хорошем соответствии со спектром излучения Солнца. Однако, при освещении арсенид галлия вступает в реакцию с водными электролитами



Для предотвращения фотокоррозии была использована окислительно-восстановительная система $\text{Se}^{2-}/\text{Se}_2^{2-}$, которая выполняет двойную функцию: задает изгиб зон в полупроводнике и предохраняет материал фотоэлектрода от фотокоррозии, так как при сочетании селенистого электролита с арсенидом галлия равновесный Redox-потенциал больше потенциала плоских зон, но одновременно меньше потенциала растворения полупроводника.

В предлагаемой работе исследовалось влияние обработки поверхности GaAs п-типа ионами треххлористого рутения на вольтамперные и нагрузочные характеристики контакта арсенид галлия-электролит.

Для исследований использовался монокристаллический арсенид галлия п-типа с концентрацией носителей $n=2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Поверхность полупроводниковых пластин предварительно полировалась, тщательно обезжиривалась в кипящем CCl_4 и его парах, травилась в стандартном полирующем серноуксусном травителе, выдерживалась в течение 30 минут в разбавленном растворе HCl , что необходимо для удаления поверхностного окисла.

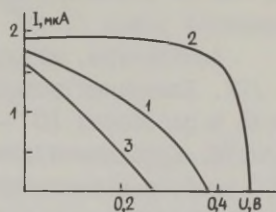
Обработка поверхности проводилась в 0,01 М растворе RuCl_3 в КОН. Время обработки варьировалось в диапазоне 30 с - 180 с. Обработка, продолжающаяся более трех минут, ухудшает

все измеряемые параметры контакта.

Вольтфарадные характеристики контактов измерялись с помощью импульсной методики на автоматизированной установке /1/. Измерения проводились на образцах до и после обработки их поверхности в растворе RuCl_3 и показали, что плотность поверхностных состояний после обработки увеличилась в $\sim 1,5-2$ раза, что согласуется с результатами работы /2/.

Обработка в течение 30 с – 180 с заметным образом скажется на форме нагрузочных характеристик, увеличивая фактор заполнения и к.п.д. преобразователя на 40 % (при облучении монохроматическим светом с длиной волны 780 нм).

Рис. Нагрузочные характеристики контакта арсенид галлия–электролит. 1 – до обработки Ru^{3+} ; 2 – после обработки Ru^{3+} , время обработки 30 с; 3 – после обработки Ru^{3+} , время обработки 10 мин.



Одновременное увеличение плотности поверхностных состояний и фактора заполнения свидетельствует о том, что адсорбируемые на поверхности полупроводника ионы Ru^{3+} модифицируют систему поверхностных состояний, сдвигая их энергетический максимум так, что процесс туннелирования на них основных носителей и, следовательно, их рекомбинации, становится невозможным. При этом действие слабо адсорбированных примесей, которые ухудшали коэффициент преобразования, исключается, и поверхность ведет себя так, как если бы она была свободна от поверхностных состояний, результатом чего и является увеличение фактора заполнения к.п.д. фотопреобразователя.

Л и т е р а т у р а

1. Гречан В.И., Кравченко С.Н., Мусарова В.Ф. // Тезисы IV украинской респ. конференции по электрохимии. Киев: Наукова думка. 1984. С. 77.
2. Jannietz P., Weiche R., Westfahl J., Landsberg R. // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 112. P. 63.

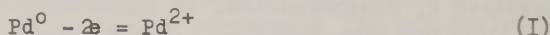
ДВУХИМПУЛЬСНЫЙ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД В ИЗУЧЕНИИ КИНЕТИКИ ПЕРВОЙ БЫСТРОЙ СТАДИИ ИОНИЗАЦИИ ТВЕРДОГО ПАЛЛАДИЯ

О.А.Копистко

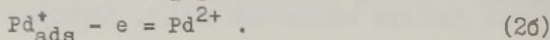
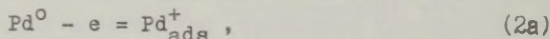
Институт органического катализа и электрохимии АН КазССР

Цель данной работы – изучение кинетики электродных процессов на электроосажденном палладии в водных растворах хлорной кислоты двухимпульсным гальваностатическим методом (ДГМ) на основе методологии применения ДГМ к стадийным процессам, развитой ранее /1-4/.

Аппаратура, методика двухимпульсных измерений описана в /2/. Измерения выполнены в двойнослойной области Pd-электрода в растворах 10^{-3} – 10^{-1} М Pd^{2+} ; 10 М хлорной кислоты при $t=25^\circ\text{C}$. Катодные и анодные η, t -кривые, полученные ДГМ ($t_1=2,0$ мкс), монотонно возрастают от значений $(\eta_0)_{t_1}$ к стационарным перенапряжениям η_∞ . Стационарное состояние, характеризующееся величинами η_∞ при прохождении второго импульса тока i_2 , достигалось за времена релаксации $\tau \approx 20$ – 200 мс. Анализ стационарных поляризационных кривых (СПК), построенных из стационарных величин η_∞ ($b_k=120 \pm 5$ мВ; $b_a=70 \pm 4$ мВ; $p_{\text{Pd}^{2+}}=0,83$) (рис., а), и емкостных данных показывает, что суммарный электродный процесс



протекает в две стадии переноса заряда с адсорбированным интермедиатом



Определенные из стационарных ПК величины кинетических параметров медленной стадии (2б) равны:

$$i_{02}=4,6 \cdot 10^{-6} \text{ (А/см}^2\text{)}, \text{ для } [\text{Pd}^{2+}]=10^{-3} \text{ М, } \alpha_2=0,5 \pm 0,1.$$

Величину i_{01} быстрой стадии (2а) из СПК определить не удается, т.к. на них отсутствует участок, обусловленный замедленностью этой стадии. Необходимыми условиями для получения информации о кинетике самой быстрой стадии с помощью ДГМ, которые выполнялись в данном исследовании, являются /1,2/:

а) $\tau \gg t_1$, т.е. время релаксации, не искаженное диффузией, должно значительно превышать t_1 ; б) для устранения концент-

рациональных изменений промежуточных частиц за время заряжения t_1 необходимо проводить коррекцию величин $(\eta_0)_{t_1}$ экстраполяцией кривых $\eta-t$ к $t_1=0$.

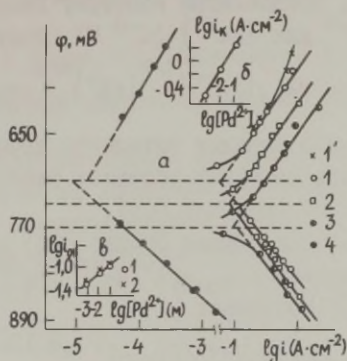


Рис. а) Зависимости $\varphi-lgi$, полученные из η_∞ -значений (4) и $(\eta_0)_{t_1}$ -значений (I-3). Зависимость I' получена без экстраполяции к $t_1=0$. Содержание Pd^{2+} (М): $10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}$ для кривых (I, I', 4), 2 и 3 соответственно; б) Зависимость $lgi_k-lg[Pd^{2+}]$ при $\varphi=620$ мВ, построенная из нестационарных $\varphi-lgi$ кривых; в) Зависимости $lgi_{01}-lg Pd^{2+}$, построенные из величин R_0 вблизи равновесия (I) и из пересечения катодных и анодных тафелевских нестационарных $\eta-lgi$ прямых с равновесным потенциалом (2).

Наклон катодных и анодных нестационарных поляризационных кривых (НПК) η_0-lgi , построенных из откорректированных экстраполяций $\eta-t$ кривых к $t_1=0$ величин η_0^3 , равен $b_k=b_a=-0,120 \pm 0,007$ В и коэффициенты переноса стадии (2а) равны $\alpha_f = \beta_1 = 0,5 \pm 0,02$. Экстраполяция катодных и анодных линейных тафелевских участков НПК η_0-lgi к $\eta_0=0$ приводит к их совпадению и дает величину, в которую входит сумма $\sum i_{01}/I, 2/$, равная $5,7 \cdot 10^{-2}$ А/см² (для $[Pd^{2+}]=10^{-3}$ М). Последняя величина равна i_{01} , т.к. вклад стадии (2б) составляет менее 1 %. Таким образом, $i_{01} \gg i_{02}$. Зависимости $lgi_{01}-lg[Pd^{2+}]$ (рис., в), полученные из наклона НПК η_0-i вблизи равновесия (рис., в, точки I) и из пересечения тафелевских катодных и анодных линейных участков НПК с равновесным потенциалом (рис., в, точки 2), линейны и совпадают друг с другом. Наклон зависимости $lgi_k-lg[Pd^{2+}]$, полученной из НПК при $\varphi=620$ мВ (рис., б), равен 0,41 и дает порядок катодного процесса по ионам $[Pd^{2+}]$ в

нестационарных условиях. Действительно, подставляя $[Pd^{2+}]$ в уравнение для плотности катодного тока стадии (2а) в тафелевской области $i_k = Fk_{-1} [Pd^+] \exp(-\alpha_1 F\varphi/RT)$ используя выражение для К равновесия реакции образования ионов Pd^{2+} : $Pd^{2+} + Pd^0 = 2Pd^+$, и, предполагая изотерму Генри, т.е. $[Pd^+]_0 = k\theta^0$ (т.к. $\theta^0 \approx 4,2 \cdot 10^{-3}$ для $[Pd^{2+}] = 10^{-3}$ М), получаем

$$i_k = Fk_{-1} [Pd^{2+}]^{1/2} [Pd^0]^{1/2} \exp(-\alpha_1 F\varphi/RT). \quad (3)$$

Из (3) следует, что порядок катодного процесса стадии (2а) по ионам Pd^{2+} в нестационарных условиях равен 0,50, что близко к экспериментальной величине 0,41.

Зависимость тока обмена стадии (2а) i_{01} от $[Pd^{2+}]$ определяется из выражения $i_{01} = Fk' [Me^+]^{1/2} [Me^0]^{1/2}$, которое после подстановки $[Pd^+]$ принимает вид:

$$i_{01} = Fk [Pd^{2+}]^{1/2} [Pd^0]^{(1+\alpha_1)/2}. \quad (4)$$

Из (4) следует, что зависимость $\lg i_{01} - \lg [Pd^{2+}]$ должна быть линейной с наклоном $\beta_1/2 = 0,25$ ($\beta_1 = 0,5$). Эксперимент дает величину наклона 0,20 (рис., в).

Таким образом, применив ДГМ к Pd^0/Pd^{2+} -электроду, впервые удалось изучить кинетику самой быстрой стадии переноса иона Pd^+ (2а) в суммарном процессе и показать, что кинетика этой стадии количественно описывается теорией замедленного разряда.

Л и т е р а т у р а

1. Kopistko O.A., Grushina N.V. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 178. P. 21.
2. Kopistko O.A. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 224. P. 67.
3. Kopistko O.A. // 37th ISE Meeting: Extend. Abstr. Vilnius. 1986. V. 3. P. 474.
4. Копистко О.А., Грушина Н.В., Сокольский Д.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. С. 1157.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ
НА КИНЕТИКУ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА
В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Н.В.Коровин, Е.Я.Удрис, О.Н.Савельева, И.П.Тазатулова

Московский энергетический институт

Методом электролитического осаждения получены каталитические покрытия Ni-Mo на подложках из гладкой стали и стальных сеток. Эффект снижения перенапряжения водорода ($\Delta\eta_{H_2}$) из 6 М КОН для лучших электродов составил 300–400 мВ по сравнению с аналогичными никелированными образцами. Получена экстремальная зависимость активности электродов от толщины активного слоя.

Установлено, что при введении Mo в никелевое покрытие резко меняется структура его поверхности. С ростом содержания Mo в осадке поверхность электрода становится все более рыхлой и мелкозернистой. По данным электронной микроскопии образцам с максимальной активностью в реакции выделения водорода соответствует наиболее развитая поверхность.

Одновременно с увеличением содержания Mo в покрытии Ni-Mo растет количество электричества, идущее на анодное окисление образца (ΔQ^A), то есть увеличивается площадь под соответствующими потенциодинамическими кривыми (ПДК). Наиболее активным электродам отвечают и максимальные площади на ПДК.

Таким образом, одним из основных факторов в снижении η_{H_2} на Ni-Mo-катализаторах является, несомненно, развитие, разрыхление поверхности получаемого покрытия. Однако, если допустить, что в первом приближении рост истинной поверхности электрода пропорционален росту ΔQ^A на ПДК, то эффект за счет этого оказывается значительно меньше, чем $\Delta\eta_{H_2}$, наблюдаемое в действительности. При этом оценка реальных энергий активации процесса выделения водорода на никелевом и Ni-Mo покрытиях указывает даже на некоторое возрастание названного параметра в последнем случае.

Таким образом, другим фактором, снижающим η_{H_2} является не снижение $E_{акт}$ процесса, а изменение самого его механизма при переходе от Ni к Ni-Mo.

КИНЕТИКА РАЗРЯДА АДсорбированных ИОНОВ В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Г.А.Корчинский

Винницкий политехнический институт

Рассмотрим разряд адсорбированных ионов в условиях диффузионного контроля в случае перемещения межфазной границы раздела. При этом нестационарные электродные процессы протекают при контролируемом токе за счет $d\Gamma/dt$, т.е. за счет разряда адсорбированного вещества, которое в свою очередь пополняется в поверхностном слое благодаря процессу диффузии.

Поверхностный слой состоит из двух плоскостей: внутренней и наружной плоскостей Гельмгольца /1/. Причем при образовании внутренней плоскости Гельмгольца возможен частичный перенос заряда /2/ так, что эта плоскость собой представляет матрицу /3/.

При такой ситуации разряд ионов может происходить на свободной поверхности электрода либо из адсорбированного состояния, либо на матрице по эстафетному механизму, т.е. на внешней плоскости Гельмгольца. В ходе электродного процесса будем сохранять адсорбционное равновесие в присутствии большого количества индифферентного электролита $\mu_j^s = \mu_j^p$

или
$$\Delta\mu_c = RT \ln(c_j^s/c_j^o), \quad (1)$$

где c_j^o и c_j^s — объемная и поверхностная концентрации реагирующих ионов; $\Delta\mu_c$ — разность между стандартным электрохимическим потенциалом в адсорбционном слое и в объеме раствора.

Если ток изменять в пределах

$$c_j^o \gg Q/nF \leq c_j^s, \quad (2)$$

то выполняется (1), т.е. сохраняется равновесие. Здесь

$$Q = \int_0^{\tau} i(\tau) d\tau. \quad (3)$$

Изменение заряда двойного электрического слоя определяется количеством адсорбированного вещества

Если выполняется условие (1), (2) и скорость адсорбции $d\Gamma/dt$ больше U скорости движения межфазной границы /4/, то диффузная часть двойного слоя, по-видимому, сливается с диффузионным слоем, ибо последний в нестационарных условиях сильно уменьшается /5/ и диффузная часть двойного слоя движется вместе с межфазной границей раздела.

Для такой модели отпадает необходимость выбора границы раздела между нестационарными и стационарными слоями.

Изменения концентрации от поверхности электрода вглубь раствора до наложения сигнала определяется $c=f(x)$, т.е. чисто адсорбционными процессами.

Предположим, что разряд ионов происходит в плоскости $X=0$ (внутренняя плоскость Гельмгольца, по модели /1/), тогда для решения уравнения

$$\frac{\partial c_{x,t}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{x,t}}{\partial x^2} \quad (4)$$

используем начальные и краевые условия:

$$c=f(X) \quad \text{при} \quad t=0, \quad c(t)=c^0 \quad \text{при} \quad x \rightarrow \infty, \\ i/nF = D \frac{\partial c_{x,t}}{\partial x} + v c_{x,t} - \frac{\partial \Gamma}{\partial c_{x,t}} \quad \text{при} \quad x=0. \quad (5)$$

Здесь v – скорость перемещения электролита, которая согласно закону Фарадея определяется выражением

$$v = Mi(t)/nF \cdot (1/\rho - 1/\rho_m), \quad (6)$$

где ρ и ρ_m – плотности электролита и металла; M – масса разряжающихся частиц. Другие обозначения – общепринятые.

Будем считать, что коэффициент диффузии D разряжающегося вещества является постоянным.

Величина Γ зависит только от плотности тока и поверхностной концентрации $c(0,t)=c^s$ следовательно

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \gamma \frac{\partial i}{\partial t} + \kappa \frac{\partial c^s}{\partial t}, \quad (7)$$

где $\gamma = (\partial \Gamma / \partial t)_{c^s}$, $\kappa = (\partial \Gamma / \partial c^s)_i$.

Решение уравнения (4), удовлетворяющее краевые и начальные условия (5), имеет вид /4/

$$c_{x,t} = c^0 + c_1 \exp \frac{U_0}{D} (U_0 t - x), \quad (8)$$

где U_0 – постоянная (установившаяся скорость движения межфазной границы). Напомним, что разряд происходит в плоскости $X=0$, а значит

$$i = \frac{c_1 U_0 \exp \left(\frac{U_0^2}{D} t \right) - \gamma \frac{\partial i}{\partial t} - \kappa \frac{\partial c^s}{\partial t}}{\frac{1}{nF} + \frac{M}{nF} \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho} \right) [c^0 - c_1 \exp \left(\frac{U_0^2}{D} t \right)]}, \quad (9)$$

Далее, предположим, что все места на поверхности электрода

покрыты адсорбированными частицами и разряд происходит в плоскости $x=d$ (в наружной плоскости Гельмгольца), тогда получим выражение

$$i = \frac{c_1 U_0 \exp\left(\frac{U_0^2}{D} t\right) \exp\left(\frac{U_0 d}{D}\right) - \gamma \frac{\partial i}{\partial t} - x \frac{\partial c_d}{\partial t}}{\frac{1}{nF} + \frac{M}{nF} \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho}\right) \left[c_0 - c_1 \exp\left(\frac{U_0^2}{D} t\right) \exp\left(\frac{U_0 d}{D}\right)\right]} \quad (10)$$

Если ток изменять по определенному закону и сделать определенное предположение о величине d , то можно оценить, что

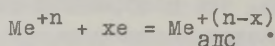
$$\exp(U_0 d/D) \approx 1$$

На основании выражений (9) и (10) получим

$$\partial c_d / \partial t = \partial c^s / \partial t \quad (11)$$

Это условие протекания разряда по эстафетному механизму, т.е., когда ион разряжается через адсорбированный слой.

Можно предположить, что условие (11) реализуется для многих n -зарядных ионов, промежуточные частицы которых адсорбируются при катодном процессе



Аналогичным образом можно рассматривать механизм растворения этих металлов, которое всегда сопровождается перемещением межфазной границы раздела.

Л и т е р а т у р а

1. Алексеев Ю.В., Попов Ю.А., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 907.
2. Lorenz W. // Z.phys.Chem. 1962. В. 219. S. 42.
3. Корчинский Г.А. // Деп. в УкрНИИТИ. 1978. № 1059.
4. Корчинский Г.А., Чернышов А.Д. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 536.
5. Крылов В.С., Давыдов А.Д. // Химическая промышленность. 1981. № 11. С. 676.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНА ТАЛЛИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЯ

Г.В.Корпин, Ан.М.Кузнецов, А.Р.Сайфуллин, М.С.Шапник

Казанский химико-технологический институт
им. С.М.Кирова

Способность иона таллия (I) к специфическому взаимодействию с поверхностью металлов подгруппы меди была показана в работах /1-5/. Целью нашего исследования было установление закономерностей изменения свойств поверхности этих металлов при варьировании в широких пределах концентрации таллия в растворе и потенциала электрода.

Спектры электроотражения (ЭО) регистрировались при квазинормальном падении света. Частота модуляции была равна 77 Гц. Использовались поликристаллические электроды. Концентрация таллия в растворе изменялась от 10^{-6} до 10^{-1} М. В качестве фоновой соли использовался сульфат натрия (рН растворов составлял 5).

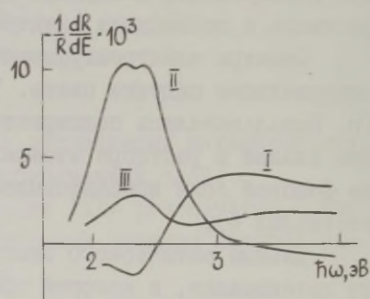
Данные оптического эксперимента показывают, что в области потенциалов, в которой происходит осаждение монослоя таллия и далее фазовый рост слоя этого металла, получаемые спектры ЭО удовлетворительно согласуются с предсказываемыми трехслойной моделью /6/. Однако в случае золотого электрода имеются особенности спектров ЭО, которые не могут быть описаны трехслойной моделью при использовании того предположения, что ионы таллия обратимо осаждаются и стравливаются с инертной подложки без изменения свойств последней. Свойства поверхности золота необратимо изменяются в присутствии ионов таллия при их концентрации выше 10^{-4} М. Продолжительное нахождение золотого электрода при потенциалах, для которых нахождение таллия на поверхности металла заведомо термодинамически исключено ($+1,0$ В отн. х.с.э.), не приводит к восстановлению спектра ЭО, характерного для поверхностно-неактивного электролита. При этом для спектра ЭО золотого электрода характерно резкое ослабление особенностей в области 4 эВ, уширение и в некоторых случаях расщепление пика в области 2,5 эВ, соответствующего началу межзонных переходов.

Многократное циклирование электрода от $+1,0$ до $-1,0$ В приводит к постепенному нарастанию особенностей спектра ЭО и далее к установлению стационарного состояния. Увеличение кон-

центрации таллия выше 10^{-2} М приводит к резкому нарастанию отмеченных эффектов, а также к усилению процессов окисления электрода при потенциалах, для которых в поверхностно-неактивном электролите возможно лишь монослойное заполнение поверхности адсорбированным кислородом.

Такие необратимые изменения свойств поверхности мало проявляются в случае серебряного электрода и вообще отсутствуют для медного электрода, для которого анодное окисление сопровождается ростом фазовой пленки оксидов, и соответствующие спектры ЭО совпадают для процессов в присутствии иона таллия и при нулевой его концентрации.

Рис. Спектры электроотражения золотого электрода в растворе состава $0,5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ М Tl}_2\text{SO}_4$ при потенциале $-0,2 \text{ В}$ (I) и $+1,0 \text{ В}$ (II). Спектр (III) соответствует тому же потенциалу в растворе без таллия.



Для интерпретации данных эксперимента были привлечены квантовохимические расчеты. Они выполнялись для моделей, описывающих совместную адсорбцию нескольких атомов таллия (от I до 4) на кластерах, моделирующих поверхность (III) золота, серебра и меди. Использование при моделировании атомов, а не ионов возможно, поскольку перенос заряда на металл подложки в наших системах близок к $1/4, 5/$. По мере адсорбции последовательно первого, второго и третьего атомов энергетический эффект адсорбции возрастает и далее стремится к предельному значению. Расчеты показывают, что это связано с возникновением дополнительного аттракционного взаимодействия между атомами, реализующегося через подложку. Особо рассмотрен случай, когда четвертый атом таллия адсорбирован в междоузлии других трех атомов таллия, а не в плоскости монослоя. Для всех трех металлов энергетически более выгодным оказывается именно монослойное заполнение поверхности.

Другим этапом модельных расчетов было исследование элементарного акта сплавообразования, т.е. замены мест между поверхностными атомами металла подложки и адсорбированным атомом таллия. Для этой модели получено, что обмен мест на по-

верхности и образование сплава Tl-Me для меди и серебра маловероятен, но для золотого электрода этот процесс приводит к значительному энергетическому эффекту (-97 кДж/моль).

Полученные результаты согласуются с предположениями о том, что для ионов металлов, осаждаемых на инородных подложках, сдвиг потенциала осаждения при недонапряжении определяется разностью энергии атома в объемной фазе и его энергии адсорбции на инородной подложке. Для системы ион таллия-золото имеется отклонение от этого соотношения $/5/$, что и объясняется сильной тенденцией к поверхностному сплавообразованию.

Конкретные механизмы, приводящие к изменению спектров ЭО золотого электрода в присутствии иона таллия, связаны с генерацией множественных дефектов поверхности при разрушении поверхностного сплава при анодной поляризации. Это приводит к сдвигу энергии начала межзонных переходов $/7/$. Генерация дефектов на поверхности приводит также к изменению релаксационных свойств электронов проводимости в переходном слое, что также непосредственно проявляется в спектрах ЭО $/8/$.

Л и т е р а т у р а

1. Schmidt E., Gygax H.R., Böhlen P. // *Helv.Chim.Acta*. 1966. V. 49. P. 733.
2. Bewick A., Thomas B. // *J.Electroanal.Chem.* 1975.V. 65.P. 911.
3. Adzic R.R., Marcovic N.E. // *Electrochim.Acta*. 1985.V.30. P. 1473.
4. Chao F., Costa M. // *Thin Sol. Films*. 1981. V. 82. P. 3.
5. Kolb D.M., Przasnyski M., Gerischer H. // *J.Electroanal. Chem.* 1974. V. 54. P. 25.
6. McIntyre J.D.E., Aspnes D.E. // *Surf. Sci.* 1971. V. 24. P. 417.
7. Theyé M.L. // *Phys. Review*. 1970. V. 2. ser. B. P. 3060.
8. Lasorenko-Manevich R.M., Brick E.B., Kolotyrkin Ya.M. // *Electrochim.Acta*. 1977. V. 22. P. 151.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
НА МЕДНОМ И ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДАХ
МЕТОДОМ МОДУЛЯЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Г.В.Коршин, А.А.Петухов

Казанский химико-технологический институт
им. С.М.Кирова

Исследования адсорбции на твердых электродах в последнее время связаны с привлечением спектроскопических методов (электроотражение, эллисометрия, комбинационное рассеяние). Эти методы не дают информации о возбужденных состояниях молекул вблизи поверхности металла. Такая информация может быть получена при использовании спектроскопии люминесценции.

Наша задача заключалась в регистрации молекулярной люминесценции на электрохимической границе фаз без нарушения целостности системы. Была использована модуляционная методика: регистрировался оптический сигнал, возникающий при наложении на заданный потенциал электрода синусоидальной модуляции. Спектральные диапазоны возбуждения и люминесценции разделялись с помощью фильтров и монохроматора. Для возбуждения использовалась ксеноновая лампа высокого давления. В качестве объектов исследования были использованы салициловая кислота и β -нафтол, адсорбция которых на висмутовом электроде хорошо изучена [1].

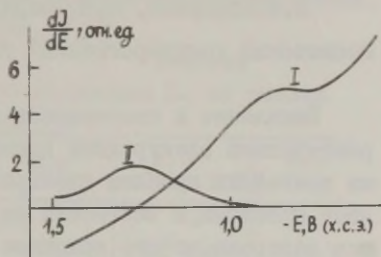
Характерные зависимости модуляционного сигнала люминесценции (dL/dE) от потенциала приведены на рисунке. Для медного электрода интенсивность сигнала значительно выше, чем для висмутового. В области $-1,0$ В (отн.х.с.э.) для медного электрода имеется инверсия знака сигнала. И для β -нафтола, и для салициловой кислоты не отмечено сдвига длины волны максимума спектра модуляционной люминесценции по сравнению с максимумом в спектре свечения молекул в объеме раствора.

Анализ показывает, что для меди и висмута реализуются различные механизмы, дающие основной вклад в величину dL/dE . Для висмута dL/dE пропорциональна $d\Gamma/dE$, где Γ есть число люминесцирующих анионов в плотной части двойного слоя. (В работе использовались щелочные растворы, в которых исследуемые вещества находятся в анионной форме). Для меди помимо вклада люминесцирующих анионов, находящихся в плотной

части двойного слоя, имеется и вклад диффузной части двойного слоя.

Именно с этим обстоятельством связана инверсия знака в области, катоднее $-1,0$ В. При этих потенциалах вхождение анионов в плотную часть двойного слоя невозможно.

Рис. Зависимость сигнала модуляции люминесценции от потенциала для медного (I) и висмутового (II) электродов в растворе состава $0,1 \text{ M KOH} + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M } \beta\text{-нафтола}$ ($\lambda = 425 \text{ nm}$).



Показано, что потенциал инверсии знака должен быть близок к потенциалу нулевого заряда в случае проявления в зависимости dL/dE от потенциала диффузной части двойного слоя, что коррелирует с ранее высказывавшимися нами предположениями /2,3/ и емкостными измерениями на монокристаллических медных электродах /4/. Факт значительно большей интенсивности сигнала dL/dE на медном электроде по сравнению с висмутовым может быть связан со взаимодействием люминесцирующих молекул с поверхностными плазмонами, что характерно для металлов подгруппы меди /5/.

Л и т е р а т у р а

1. Выжимов Ю.М., Шилоткач Г.Д., Добренъков Г.А. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII. Тарту: изд. ТГУ. 1985. С. 73.
2. Коршин Г.В., Кузнецов А.М., Назмутдинов Р.Р., Шапник М.С. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 836.
3. Коршин Г.В., Шапник М.С. // Электрохимия. 1985. Т. 22. С. 1650.
4. Lescœur J., Bellier J.P. // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. P. 1027.
5. Ford G.W., Weber W.H. // Phys. Reports. 1984. V. 113. P. 195.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛЫХ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СРЕДАХ

В.Н.Коршунов, Л.Н.Свиридова, В.Б.Доброхотов

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

Выявление и теоретическое истолкование зависимости характеристик электродных процессов от природы среды — одна из важнейших проблем электрохимической кинетики. Обсуждение этой проблемы, в частности на примере реакции электровыделения водорода, начато довольно давно /1/. Анализ литературных данных свидетельствует, что природа растворителя существенным образом влияет на электродную кинетику (на Hg и Ga перенапряжение водорода η в спиртовых растворах на 0,1 — 0,15В ниже, чем в воде), однако единое мнение о механизме такого влияния отсутствует. Согласно /2/, эффект природы растворителя обусловлен в основном изменением энергии активации электродного процесса, вызванным частичной десольватацией или пересольватацией деполяризатора при вхождении в двойной электрический слой (ДЭС). Авторы /3/ в качестве основной причины выдвигают процесс реорганизации растворителя. Высказывались также предположения о возможном влиянии изменения структуры ДЭС /4/ и изменения равновесного потенциала водородного электрода /5/ при переходе от водных растворов к органическим.

Учитывая наличие упомянутых расхождений, в настоящей работе проведено исследование электровыделения водорода из кислых (0,1М H₂SO₄) водно-этанольных растворов. Потенциостатические поляризационные измерения выполнены при 25° на ртути и сплаве индий-галлий (мольная доля X_{In} = 0,16); содержание C₂H₅OH варьировалось в пределах 0 ≤ X ≤ 0,98. Потенциалы измерялись относительно ртутносulfатного электрода сравнения (р.с.э.) в том же растворе.

Поляризационные E, lg i — кривые электровыделения H₂ на ртути и сплаве из исследованных сред являются тафелевскими зависимостями, параметры которых (константы "а" и значения наклона "в") приведены в таблице.

На основе значений э.д.с. цепей без переноса, составленных из сульфатного и водородного электродов в одинаковых

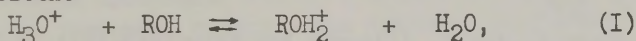
по составу растворах был осуществлен пересчет и получены зависимости перенапряжения от состава смеси ($\Delta \eta$, $X_{\text{РОН}}$) при постоянной плотности тока. Указанные зависимости для обоих изученных электродов являются однотипными, имеют сложный нелинейный характер и сходны с соответствующей кривой, приведенной в /6/ для смесей $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$.

Таблица

Кинетические параметры катодного выделения H_2 из кислых водно-этанольных растворов

| $X_{\text{РОН}}$ | а, В (р.с.э.) | в, В | $X_{\text{РОН}}$ | а, В (р.с.э.) | в, В |
|--------------------|------------------|--------|------------------|------------------|--------|
| рутный электрод | | | | | |
| 0,00 | -2,120 | -0,110 | 0,59 | -2,005 | -0,110 |
| 0,03 | -2,101 | -0,112 | 0,76 | -1,985 | -0,109 |
| 0,09 | -2,075 | -0,112 | 0,89 | -1,956 | -0,110 |
| 0,23 | -2,060 | -0,111 | 0,94 | -1,910 | -0,110 |
| 0,45 | -2,023 | -0,109 | 0,98 | -1,888 | -0,111 |
| сплав индий-галлий | | | | | |
| 0,00 | -2,032 | -0,121 | 0,86 | -1,937 | -0,128 |
| 0,19 | -1,988 | -0,121 | 0,93 | -1,900 | -0,127 |
| 0,36 | -1,988 | -0,125 | 0,96 | -1,854 | -0,124 |
| 0,60 | -1,971 | -0,123 | 0,98 | -1,830 | -0,123 |
| 0,78 | -1,960 | -0,128 | - | - | - |

Теоретическая интерпретация экспериментальных данных может быть проведена в рамках двух подходов. Первый — на основе уравнения теории замедленного разряда (ТЗР) описывает восстановление протона, свойства которого изменяются при варьировании состава среды. Во втором — рассматривается (в первом приближении) разряд двух доноров протонов: H_3O^+ и РОН_2^+ , между которыми в водно-спиртовых смесях устанавливается равновесие



характеризуемое величиной константы

$$K_p = C_{\text{РОН}_2^+} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} / C_{\text{H}_3\text{O}^+} C_{\text{РОН}}, \quad (2)$$

где C — концентрации.

Общая скорость выделения H_2 выразится в виде

$$i = i_{\text{H}_3\text{O}^+} + i_{\text{РОН}_2^+}. \quad (3)$$

С использованием основного уравнения ТЗР, принципа Бренстеда, позволяющего выявить характер взаимосвязи между величинами энергии активации для H_3O^+ и RONH_2^+ и соответствующими значениями изменения свободной энергии реакций разряда указанных доноров протона, а также величин свободной энергии переноса потенциалопределяющих ионов редокс-системы, входящей в электрод сравнения, найден теоретический вид функции $\Delta\eta$, X_{RON} при постоянной плотности тока. Показано, что результаты расчета и эксперимента полуколичественно согласуются друг с другом. В случае ртутного электрода согласие приобретает почти количественный характер во всем интервале X_{RON} , за исключением областей, примыкающих к X_{RON} , равных нулю и единице.

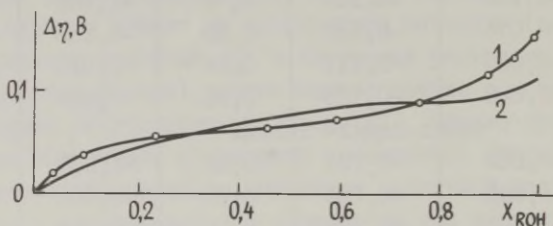


Рис. Зависимости перенапряжения электровыделения H_2 от состава растворителя для ртутного электрода при постоянной плотности тока; 1 — эксперимент; 2 — расчет

Л и т е р а т у р а

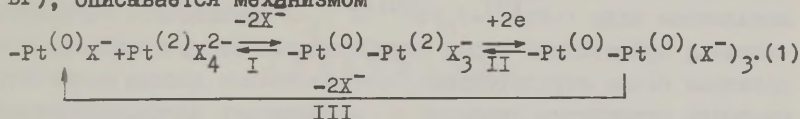
1. Новосельский И.С. // Ж.физ.химии. 1983. Т. II. С. 369.
2. Strehlow H., Jen J. // J. Electroanal. Chem. 1973. V. 46. P. 181.
3. Титова Г.Е., Кристалик Л.И. // Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 897.
4. Szabo K., Vas M. // Magyar. kem. folyoirat. 1971. V. 77. P. 40.
5. Bockris J.O.M., Parsons R. // Trans. Faraday Soc. 1948. V. 44. P. 860.
6. Bockris J.O.M., Parsons R. // Trans. Faraday Soc. 1949. V. 45. P. 916.

О РОЛИ АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ПЛАТИНЫ И СВОЙСТВАХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ ПЛАТИНЫ

В. И. Кравцов

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Роль процессов адсорбции комплексов платины и лигандов при электроосаждении платины целесообразно изучать при потенциалах двойнослойной области кривой заряжения платинового электрода. Из результатов, полученных в подобных условиях гальваностатическим методом и методом поляризационных кривых /1-3/, следует, что электроосаждение платины из кислых растворов, содержащих комплексы PtX_4^{2-} и лиганды X^- ($X: Cl, Br$), описывается механизмом



В результате обратной адсорбционной стадии I образуются два свободных лиганда и электрохимически активный комплекс платины (II) со связью металл-металл. Последний участвует в медленной электрохимической стадии II, продуктом которой является адсорбированный комплекс платины. При его распаде по стадии III образуется поверхностный атом платины, связанный с одним лигандом X^- , на котором затем снова может происходить адсорбция и последующее восстановление комплекса платины (II). В соответствии с механизмом (I), при электроосаждении платины на платиновом электроде из растворов, содержащих тетрахлоридные и тетрабромидные комплексы платины (II), получены порядки катодного процесса по галогенид-иону, равные -2.

Поскольку рассматриваемые комплексы платины (II) инертны, то обратимое протекание стадии I свидетельствует о ее каталитическом ускорении поверхностью платины. Этот вывод косвенно подтверждается тем, что процессы электровосстановления тетрахлоридных и тетрабромидных комплексов платины (II) на положительно заряженной поверхности ртути имеют порядок по галогенид-иону, равный $-1/4,5$, который может определяться вытеснением с поверхности ртути галогенид-иона адсорбирующимся комплексом. При восстановлении более лабильных тетрахлоридных и тетрабромидных комплексов палладия (II) на положительно заряженных палладиевом и ртутном электродах получен порядок по лиганду, равный $-2/6$.

Характерной особенностью процесса (I) являются большие значения коэффициента шероховатости получаемой электролитической платины, причем он возрастает при увеличении плотности поляризующего тока (отнесенной к единице видимой поверхности), концентрации свободного лиганда и при понижении температуры, что объясняется медленным протеканием стадии III. О тормозящем влиянии на скорость электровосстановления комплексов платины (II) образующихся на платине адсорбированных промежуточных продуктов свидетельствует анализ нестационарных гальваностатических кривых, полученных при мгновенных изменениях плотности катодного тока в области тафельских участков /2,6/.

Комплекс в правой части уравнения (I) является одной из форм образующихся при электроосаждении платины поверхностных комплексов вида $(-Pt^{(0)}-)_n Pt^{(0)}(x^-)_q$. С уменьшением n и увеличением q эффективный заряд периферийного атома платины должен делаться более отрицательным. Соответственно должна возрастать скорость отщепления лигандов и вероятность электроосаждения атомов платины на подобных участках, что должно увеличивать коэффициент шероховатости.

Так как при смещении потенциала платинового электрода в отрицательном направлении скорость обмена адсорбированных на нем хлорид- и бромид-ионов /7/ возрастает, то при этом должна возрастать скорость стадии III, что должно способствовать получению более гладких осадков электролитической платины. С этим выводом согласуется то обстоятельство, что при электровосстановлении в щелочных растворах хлоридных (гидроксидных) комплексов платины (IV) при потенциалах $-(0,35-0,7)$ В (относительно н.в.э.); которым отвечают отрицательные заряды поверхности платины, получают плотные мелкокристаллические осадки платины /8/. В области положительных зарядов поверхности платины константа скорости обмена адсорбированных бромид-ионов относительно мало зависит от потенциала электрода. Так при изменении потенциала платинированной платины от 0,5 до 0,3 В (относительно равновесного водородного электрода) она возрастает в 2,5 раза /7/. Скорость электровосстановления комплексов $PtBr_4^{2-}$ при таком смещении потенциала возрастает на ~3 порядка /3/, и поэтому тормозящее влияние продуктов их восстановления на катодный процесс в подобных условиях возрастает, что приводит к увеличению коэффициента шероховатости.

Вывод работы /9/ о том, что более половины пор платинированной платины имеют радиус $\leq 10 \text{ \AA}$, а радиус большинства остальных пор также очень мал ($\leq 30 \text{ \AA}$), согласуется с результа-

тами работы /10/, в которой установлена недоступность внутренней поверхности осадков электролитической платины (с коэффициентами шероховатости $\sim 10-5 \cdot 10^2$) для ряда относительно крупных комплексов. Очень маленький размер пор платинированной платины, полученной из хлоридных электролитов, по-видимому определяется невозможностью их зарастания или блокировки из-за электростатического отталкивания адсорбированными на их стенках анионами отрицательно заряженных хлоридных комплексов Pt(II). Можно предполагать, что электролитические осадки платины, получаемые при восстановлении на положительно заряженной поверхности платины комплексов с крупными лигандами, например, бромидных и иодидных комплексов Pt(II), будут иметь более крупные поры. Осадки металлов с очень маленькими порами можно получить при отсутствии на их поверхности подвижных атомов металла.

Л и т е р а т у р а

1. Акулова Л.А., Кравцов В.И., Симаков Б.В., Цвентарный Е.Г. //Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 784.
2. Акулова Л.А., Кравцов В.И., Цвентарный Е.Г. //Вестник ЛГУ. 1977. № 22. С. III.
3. Кравцов В.И., Цвентарный Е.Г., Акулова Л.А. // Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 1583.
4. Кравцов В.И., Кукушкина В.А. //Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 537.
5. Кукушкина В.А., Кравцов В.И. //Электрохимия. 1975. Т. 11. С. 1624.
6. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. Л.: Химия. 1985. С. 208.
7. Андреев В.Н., Казаринов В.Е. //Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 224.
8. Хотянович С.И. Электроосаждение металлов платиновой группы. Вильнюс: Мокслас. 1976. С. 148.
9. Гладышева Т.Д., Школьников Е.И., Вольфкович Ю.М., Подловченко Б.И. //Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 435.
10. Кравцов В.И., Акулова Л.А., Цвентарный Е.Г. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 144.

АДСОРБЦИЯ ИЗОМЕРОВ БУТИЛОВОГО СПИРТА НА ГРЯНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА ВИСМУТА

А. Л. Круузияги, Э. И. Луст

Тартуский государственный университет

В настоящее время подробно исследовано адсорбционное поведение нормального бутилового спирта (НБС) и третичного бутилового спирта (ТБС), а также циклогексанола (ЦГ) и нормального гексилового спирта (НГС) на гранях монокристалла висмута /1-4/. Установлено, что адсорбционные свойства граней существенно зависят от строения молекул адсорбата. Поэтому существенно провести более детальное изучение адсорбции изомеров бутилового спирта, чтобы выяснить влияние разветвления углеводородной цепи на адсорбционные параметров изомеров на разных гранях монокристалла висмута.

В настоящей работе адсорбция первичного, вторичного (ВЕС) и изобутилового (ИБС) спиртов исследовалась методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода E в водном растворе $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ с добавками адсорбата в интервале концентраций $c_{\text{адс}} = 1 \cdot 10^{-2} - 0,5 \text{ M}$ при температуре 298 K . Методика измерений, подготовка электродов и очистка реактивов описаны ранее /1-4/.

C, E -кривые в присутствии в растворе адсорбата имели обычную для адсорбции органических молекул форму с высокими максимумами адсорбции-десорбции при E отрицательнее потенциала максимальной адсорбции $E_{\text{м}}$. При достаточно высоких $c_{\text{адс}}$ высота катодных максимумов линейно зависит от $\lg c$ и разность $C_{\text{макс}} - C_0$ увеличивается в ряду граней $(2\bar{1}\bar{1}) < (0\bar{1}\bar{1}) < (\text{III}) < (\bar{1}0\bar{1}) < (00\bar{1})$, где $C_{\text{макс}}$ и C_0 — емкости при потенциалах максимумов адсорбции $E_{\text{макс}}$ с добавками адсорбата и раствора фона, соответственно. Согласно экспериментальным данным, разность потенциала нулевого заряда $E_{q=0}$ и катодного максимума десорбции адсорбатов $E_{\text{макс}}$ при $c_{\text{адс}} = 0,25 \text{ M}$ увеличивается в ряду граней $(00\bar{1}) < (\bar{1}0\bar{1}) < (2\bar{1}\bar{1}) < (\text{III}) < (0\bar{1}\bar{1})$. Методом обратного интегрирования C, E -кривых определены зависимости q в присутствии адсорбата в растворе от E , откуда при $E_{\text{макс}}$ найдены величины $q_{\text{макс}}$, при которых степень заполнения $\Theta = 0,5$. Согласно данным расчета, величина $q_{\text{макс}}$ для граней $(00\bar{1})$ и $(\bar{1}0\bar{1})$ лишь несквозько ниже (на $0,3 - 0,4 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$), чем для граней (III) , $(2\bar{1}\bar{1})$ и $(0\bar{1}\bar{1})$. Незначительная зависимость величины $q_{\text{макс}}$ от

кристаллографии поверхности свидетельствует о том, что при высоких отрицательных q адсорбционная связь молекул бутиловых спиртов с поверхностью носит в основном физический характер и уменьшение величины $E^{\text{макс}} - E_{q=0}$ в ряду граней $(0\bar{1}\bar{1}) > (2\bar{1}\bar{1}) > (1\bar{0}\bar{1}) > (001)$ обусловлено возрастанием гидрофильности поверхности в этом же ряду. Пересечение q, E -кривых для растворов с различными добавками адсорбата при E_M с фоновой q_0 , E -кривой указывает на равновесность C, E -кривых и на применимость модели двух параллельных конденсаторов.

Параметры адсорбции бутиловых спиртов, определенные по методике расчета Фрумкина-Дамаскина /5/, приведены в таблице.

Таблица

Параметры адсорбции изомеров бутиловых спиртов
на гранях монокристалла висмута

| Адсорбат | Грань | $E^{\text{макс}} - E_{q=0}$, В | a_M | B_M , л/моль | $-\Delta G_A^\circ$, кДж/моль | $(-\Delta G_A^\circ)_{(0\bar{1}\bar{1})} - (-\Delta G_A^\circ)_X$ кДж/моль |
|----------|-------|---------------------------------|-------|----------------|--------------------------------|--|
| ВБС | (111) | 0,66 | 1,57 | 3,49 | 13,14 | 1,39 |
| | (001) | 0,57 | 1,57 | 3,58 | 13,20 | 1,33 |
| | (101) | 0,61 | 1,42 | 4,83 | 13,95 | 0,58 |
| | (211) | 0,63 | 1,25 | 5,75 | 14,38 | 0,15 |
| | (011) | 0,66 | 1,32 | 6,11 | 14,53 | - |
| ИБС | (111) | 0,73 | 1,60 | 3,00 | 12,66 | 1,85 |
| | (001) | 0,675 | 1,68 | 3,10 | 12,76 | 1,83 |
| | (101) | 0,690 | 1,34 | 4,37 | 13,70 | 0,83 |
| | (211) | 0,720 | 1,23 | 5,34 | 14,53 | 0,33 |
| | (011) | 0,770 | 1,23 | 6,11 | 14,20 | - |
| НБС | (111) | 0,66 | 1,30 | 4,95 | 14,00 | 1,10 |
| | (001) | 0,62 | 1,38 | 5,34 | 14,90 | 0,90 |
| | (101) | 0,64 | 1,38 | 5,90 | 14,44 | 0,56 |
| | (011) | 0,695 | 1,16 | 7,61 | 15,10 | - |

Согласно этим данным, адсорбционная активность изомеров бутилового спирта возрастает в ряду ТБС < ИБС < ВБС < НБС, а в случае любого конкретного адсорбата в ряду граней $(111) < (001) < (101) < (211) < (011)$.

Аттракционное взаимодействие между адсорбированными молекулами a_M для граней (001) , (111) и (011) увеличивается в

ряду $\text{НБС} < \text{ТБС} < \text{ВБС} < \text{ИБС}$, а в случае одного конкретного адсорбата в ряду $(2\bar{1}\bar{1}) < (0\bar{1}\bar{1}) < (\bar{1}0\bar{1}) < (111) \leq (001)$. Однако интересно отметить, что если для сингулярной грани (001) a_m увеличивается при переходе от НБС к ИБС от 1,38 до 1,67, то для несингулярной грани $(2\bar{1}\bar{1})$ a_m практически не зависит от природы адсорбата (изменение от 1,23 до 1,33 при переходе от НБС к ТБС). Независимость a_m от структуры углеводородного радикала в случае грани $(2\bar{1}\bar{1})$ обусловлено тем, что адсорбированные на ступенчатой поверхности молекулы адсорбата слабее взаимодействуют между собой, чем адсорбированные на сингулярной гладкой поверхности.

Для оценки роли ОН-группы в адсорбционной связи между молекулой адсорбата и атомами граней монокристалла висмута в таблицу включены разности изменения свободной энергии адсорбции $(-\Delta G_A^0)_{(0\bar{1}\bar{1})} - (-\Delta G_A^0)_X$ для наиболее активной (гидрофобной) грани $(0\bar{1}\bar{1})$ и для остальных граней X (где $X = (111); (00\bar{1}); (\bar{1}0\bar{1}); (2\bar{1}\bar{1})$). Из таблицы видно, что величина $(\Delta G_A^0)_{(0\bar{1}\bar{1})} - (-\Delta G_A^0)_X$ относительно мало зависит от структуры углеводородного радикала и расположения ОН-группы. Следовательно, в таблице величины $(-\Delta G_A^0)_{(0\bar{1}\bar{1})} - (-\Delta G_A^0)_X$ в первом приближении характеризуют изменение энергии адсорбции воды при переходе от грани $(0\bar{1}\bar{1})$ к остальным граням монокристалла висмута.

В заключение следует отметить, что исследования адсорбции изомеров простых алифатических соединений являются многообещающими зондами для получения феноменологической информации о взаимодействиях квантовой природы в адсорбционном слое, однако они малоинформативны по отношению к соответствующим кристаллографическим эффектам.

Л и т е р а т у р а

1. Пальм У.В., Пярноя М.П., Ланг М.М. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. У.Тарту: изд. ТТУ. 1978. С. 185.
2. Луст Э.Й., Пальм У.В. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 407.
3. Луст Э.Й., Пальм У.В. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 1381.
4. Алумаа А.Р., Луст Э.Й., Палтусова Н.А., Пальм У.В. // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 1582.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука. 1968. 334 с.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ В ПРИСУТСТВИИ ЦВИТТЕРИОННЫХ ФОСФОЛИПИДОВ

О.С.Ксенжек, В.С.Гевод

Днепропетровский химико-технологический институт

Строение двойного электрического слоя на поверхности биологических мембран существенно влияет на их свойства. В работе изучали зависимости граничного потенциала (ГП) мономолекулярного слоя фосфатидилхолина (модель биомембраны), находящегося на поверхности водной фазы, от ее ионного состава и pH. Измерение ГП производили методом динамического конденсатора при контроле поверхностного давления. На основе анализа изотерм сжатия, изобар граничного потенциала и изотерм адсорбции неорганических ионов определяли величины дипольных потенциалов и дипольных моментов, положение изоэлектрической точки, pK диссоциации кислотных и основных участков в полярных группах липида, степень ионизации монослоя в зависимости от pH субфазы и плотность зарядов, обусловленных адсорбцией неорганических ионов.

Дипольная компонента граничного потенциала в монослоях липида варьирует в пределах 0,25–0,42 В при изменении удельной площади от 0,9 до 0,4 нм²/молекулу. Эффективный дипольный момент при этом не меняется и равен $9,6 \cdot 10^{-30}$ Кл.м. Диэлектрическая проницаемость в плоскости полярных групп монослоя равна 5,3.

Точка нулевого заряда монослоя находится при pH=6,4.

На кислых субфазах в плоскости полярных групп монослоя генерируются избыточные положительные заряды, а на щелочных – отрицательные. Изменение поверхностных скачков потенциала в зависимости от pH электролита происходит так, как показывает кривая I на рис., а. Экстремум на ветвях и последующие спадающие участки, появляющиеся в сильно кислой и щелочной областях, обусловлены конкуренцией двух электрохимических процессов: с одной стороны, поверхностная плотность зарядов при сдвиге pH возрастает, достигая насыщения в точках pK⁻ и pK⁺, а с другой – добавление все новых порций кислоты либо щелочи вызывает монотонный рост ионной силы субфазы и тем самым экранировка поверхностных зарядов увеличивается. На щелочной ветви, наряду с указанным, добавляется эффект, обусловленный адсорбцией катионов на фосфатных участках полярных групп ли-

пиды. Зависимость адсорбционного потенциала от концентрации КСI в субфазе при pH=6,4 показывает кривая 2 на рис., б.

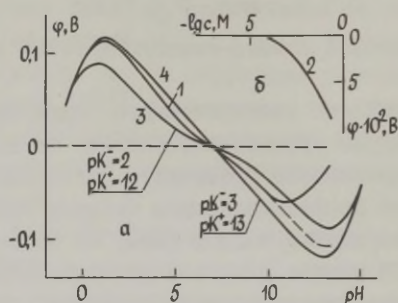


Рис. а) Влияние pH субфазы на поверхностный скачок потенциала в монослой липида при двумерном давлении 60 мН/м (удельная площадь — 0,45 нм²/молекулу), кривая I. Сдвиг pH создавали введением HCl и KOH. Кривые 3,4 — расчетные зависимости поверхностного потенциала в монослой фосфолипиды, полученные в соответствии с уравнениями (1)–(3) для удельной площади 0,45 нм²/молекулу и значениях pK^+ и pK^- , указанных на рис.; б) адсорбционный потенциал на монослой, возникающий при введении KCl в субфазу в точке нулевого заряда.

Экспериментальные зависимости поверхностного потенциала от pH удовлетворительно описываются системой трансцендентных уравнений, учитывающих генерацию поверхностных зарядов в монослой и их экранировку электролитом субфазы

$$\alpha^- = \frac{10^{(pH_s - pK^-)}}{1 + 10^{(pH_s - pK^-)}} \quad (1)$$

$$\alpha^+ = \frac{10^{(pK^+ - pH_s)}}{1 + 10^{(pK^+ - pH_s)}} \quad (2)$$

$$pH_s = pH_v + \frac{e\varphi_s}{2,3KT} \quad (3)$$

$$\sigma_s = \frac{e(\alpha^- - \alpha^+)}{S_1} \quad (4)$$

$$\sigma_s = \frac{2KT}{e} \operatorname{Arsh} \frac{\sigma_s}{80NKT} \quad (5)$$

где α^+, α^- pK^+ , pK^- — соответственно степени ионизации и pK аминной и фосфатной группировок, pH_s — значение pH в плоскости полярных групп монослоя, pH_v — значение pH в объеме электролита, ψ_s — поверхностный потенциал, S_1 — удельная площадь в монослое, а остальные символы имеют свои общепринятые обозначения.

Уравнения (1) и (2) описывают степень ионизации фосфатных и аминных участков вследствие сдвига pH относительно точки нулевого заряда. Уравнение (3) дает взаимосвязь между поверхностным потенциалом, поверхностным значением pH и pH в объеме электролита. Уравнение (4) отображает результирующую плотность зарядов в монослое в зависимости от его плотности упаковки и pH субфазы. Уравнение (5) — условие экранировки поверхностных зарядов электролитом субфазы.

Расчет ψ_s от pH при различных pK и сопоставление результатов с экспериментальной зависимостью (с учетом адсорбции катионов (участок АБ)) показывает, что pK фосфатных групп в монослое находится в районе 3, а аминных — 12,5. Эти величины несколько отличаются от значения pK для липидов, существующих в истинных растворах, где $pK^- \sim 1$ и $pK^+ \sim 13$.

Плотность pH -индуцированных зарядов изменяется на четыре порядка (от $6,3 \cdot 10^{-5}$ Кл/м² до $1,6 \cdot 10^{-1}$ Кл/м²) при смещении pH субфазы от 6 до 1. Плотность адсорбционных зарядов, вычисляемая исходя из кривой 2 по уравнению Гуми-Чапмена (уравнение (5)), либо определяемая на основе метода Гиббса (анализ изменения двумерного давления в монослое в зависимости от объемной концентрации электролита), варьирует в пределах от $5 \cdot 10^{-5}$ Кл/м² до $3,5 \cdot 10^{-1}$ Кл/м² при изменении концентрации KCl в субфазе от 10^{-5} до 1 М. Адсорбционный потенциал имеет положительный знак и показывает, что в избыточном количестве на монослое накапливаются катионы.

В широком интервале объемных концентраций неорганической соли (одно-одновалентный электролит) изотерма адсорбции описывается уравнением Генри

$$\theta = K \cdot C \quad (6)$$

Адсорбционное насыщение наступает при концентрации соли в субфазе, равной 1 М. Стехиометрия связывания катионов каллия с липидом при этом приближается к соотношению 1:1.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ДВОЙНОМ СЛОЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИМПУЛЬСНЫХ РЕЖИМОВ

В.С.Кублановский, А.В.Городыский, В.В.Потоцкая,
Н.Е.Евтушенко, А.А.Белодед

Институт общей и неорганической химии АН УССР

Применение нестационарных режимов электролиза расширяет возможности управления процессом нанесения металлических покрытий. Вместо одного варьируемого параметра в стационарном электролизе (плотность тока или приложенная разность потенциалов) в импульсном электролизе имеются три варьируемых параметра – плотность импульсного тока (величина приложенной разности потенциалов), длительность импульса, пауза импульса. Однако, хотя диапазон возможных вариаций параметров большой, он ограничен. Одними из ограничивающих факторов являются релаксационные процессы, обусловленные конечной скоростью движения зарядов в диффузной части двойного электрического слоя.

Релаксация диффузного двойного слоя рассмотрена для бинарного электролита при наложении последовательных прямоугольных импульсов напряжения

$$V(\tau) = V_0 \sum_{m=0}^{\infty} \{ \theta(\tau - mT_0) - \theta(\tau - mT_0 - \tau_1) \},$$

где $T_0 = \tau_1 + \tau_2$ – период цикла, τ_1 – длительность импульса, τ_2 – пауза, V_0 – мгновенное значение заданного напряжения в течение катодных импульсов, m – количество прошедших циклов, $\theta(\tau)$ – единичная функция левисайда:

$$\theta(\tau) = \begin{cases} 1 & \tau > 0 \\ 0 & \tau < 0 \end{cases}$$

Предполагалось, что равновесный двойной слой на границе электрод–электролит не образуется. Так как в двойнослойных процессах участвуют все частицы, энергия которых недостаточна для преодоления активационного барьера, то рассматривались блокированные электроды, т.е. ток, переносимый положительными и отрицательными ионами, должен быть равен нулю на поверхности электродов.

Импульсы приложенного напряжения вызывают элементарные реакции, которые накладываются одна на другую. Суммарная реакция системы к моменту времени τ приближенно равна

сумме всех элементарных реакций, возникших ранее рассматриваемого момента времени.

В результате проведенных расчетов получено распределение концентраций ионов и напряженности электрического поля в двойном слое при наложении на систему прямоугольных катодных импульсов напряжения.

Распределение концентрации в установившемся циклическом режиме $m \rightarrow \infty$ в конце катодного периода пульсаций в двойном электрическом слое для симметричного бинарного электролита описывается выражением:

$$\frac{c_i}{c_{i0}} = 1 \pm \frac{\Delta c_i}{c_{i0}} = 1 \pm \frac{V_0 z F}{2RT} \frac{\text{Sh} \sqrt{2} \left(\xi - \frac{1}{2\epsilon} \right) \frac{L_D}{D} \frac{\tau_1}{T_0}}{\text{Sh} \frac{1}{\sqrt{2\epsilon}}}$$

где $i = 1, 2$ $L_D^2 = \frac{\epsilon_0}{4\pi F^2 z^2 c_{i0}}$ - длина Дебая, $\xi = \frac{x}{L_D}$,
 x - расстояние от поверхности электрода, $\epsilon = L_D/L$,
 L - расстояние между электродами, c_{i0} - объемные концентрации ионов, D - коэффициент диффузии, Δc_i - флуктуации концентраций около равновесных значений, R - газовая постоянная, T - температура, F - число Фарадея, z - заряд иона, ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость электролита.

ПРИМЕНЕНИЕ ОПТИКО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ И СТЕПЕНИ ОКИСЛЕННОСТИ КОМПАКТНОГО НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

З.И.Кудрявцева, Л.А.Буркальцева, А.Г.Пшеничников

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Анализ состояния поверхности компактного никеля в растворе электролита может быть осуществлен с помощью оптико-электрохимического метода, т.е. сочетанием эллипсометрического и импульсного электрохимического методов /1,2/. Под стандартизованной исходной поверхностью никеля следует понимать поверхность, свободную от оксидных слоев. Такая поверхность достаточно четко определяется видом снятой в определенных условиях потенциодинамической кривой /2/. Изменение состояния поверхности электрода может быть осуществлено способами, представленными в табл. I. В табл. I приведены также тип оксидов и направления изменения эллипсометрических параметров Δ и ψ при изменении характерного параметра (x), способа обработки.

Таблица I

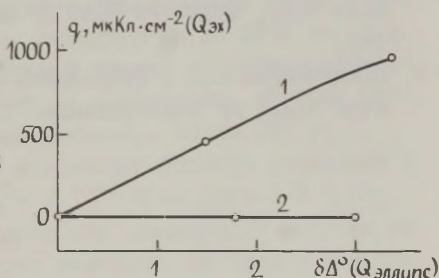
Влияние обработки на состояние поверхности электрода

| №№ | Характер обработки | Характерный параметр, x | $\partial\Delta/\partial x$ | $\partial\psi/\partial x$ |
|----|--|--|-----------------------------|---------------------------|
| 1. | Механическая полировка | $x=R$ | <0 | <0 |
| 2. | Электрохимическое окисление | $x=Q(0,01 < E < 1,35 \text{ В})$ | <0 | >0 |
| 3. | Реакция ОНЭ $1,35 < E < 1,6 \text{ В}$ | $x=Z$ -у в формуле NiO_{2H_y} | <0 | <0 |
| 4. | Циклирование $0 < E < 1,0 \text{ В}$ выдержка в растворе | $x=N$ ($E=0 \text{ В}$) | <0 | >0 |

Примечание: R - фактор шероховатости;
Q - количество электричества;
N - число циклов

Из табл. I видно, что увеличение шероховатости и изменение состава оксида в реакции окисдно-никелевого электрода (ОНЭ): $\text{NiO}_2\text{H}_2 \pm 2\text{OH}^- = \text{NiO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} + \bar{e}$ характеризуются однонаправленным изменением параметров Δ и ψ . С другой стороны, процессы электрохимического окисления (увеличение массы оксида) и циклирования характеризуются разнонаправленным изменением эллипсометрических параметров. Определенную трудность вызывает интерпретация результатов опытов по циклированию. Противоположная направленность Δ и ψ указывает на сходство этого процесса с процессом окисления (возрастания количества оксидов), поэтому уменьшение Δ указывает на увеличение при циклировании количества оксидов. Однако, потенциодинамическими измерениями показано, что кислородный участок кривой в процессе циклирования практически не изменяется, т.е. поверхность после прохождения цикла и электрохимического восстановления электрода не окислена. Результаты этих измерений обобщены на рисунке. Электрохимическое определение поверхностных оксидов ($Q_{\text{эх}}$) проводилось из кислородного участка потенциодинамической кривой. Общая масса оксидов определялась по изменению эллипсометрического параметра Δ .

Рис. Зависимость поверхностных оксидов ($Q_{\text{эх}}$) от их общей массы ($Q_{\text{эллипс}}$): 1 - электрохимическое окисление; 2 - циклирование.



Полученные результаты указывают на образование при циклировании подповерхностного оксида. С другой стороны, кулонометрически установлена неизменность толщины слоя ОНЭ. Полученные данные можно объяснить, предположив, что состав подповерхностных оксидов отличается от состава слоя ОНЭ, т.е., по-видимому, характеризуется формулой NiO_z ($z < 2$) и не работает в соответствии с реакцией ОНЭ (табл. I).

Таким образом, оптико-электрохимический метод позволяет разделить влияние изменения шероховатости, возрастания толщины слоя ОНЭ и увеличения количества неактивных подповерх-

ностных оксидов. Используя критерий для восстановленной шероховатой поверхности удастся получить зависимость R , Δ и ψ для поверхности никеля различного класса полировки (табл.2).

Таблица 2

Характерные параметры поверхностного слоя никеля
в зависимости от класса полировки

| Класс полировки | R | Δ | ψ |
|-----------------|---------|---------------|-----------------|
| 8 - 10 | 20 | 100° | $29^{\circ}30'$ |
| 10 - 12 | 12 - 15 | 105° | $31^{\circ}30'$ |
| 13 - 14 | 3 - 4 | 110° | 33° |

Л и т е р а т у р а

1. Пшеничников А.Г., Кудрявцева З.И., Буркальцева Л.А., Жучкова Н.А., Щумилова Н.А. // Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 161.
2. Пшеничников А.Г., Кудрявцева З.И., Буркальцева Л.А., Жучкова Н.А. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 480.

АДСОРБЦИЯ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА РОДИИ, РУТЕНИИ И ИХ СПЛАВАХ

И.В.Кудряшов, В.В.Белик

Московский химико-технологический институт
им. Д.И.Менделеева

Адсорбцию малеиновой кислоты на родии, рутении и их сплавах изучали методом адсорбционного вытеснения, по которому относительное уменьшение числа мест, способных адсорбировать водород, характеризует степень заполнения поверхности органическим веществом /1, 2/. Применение этого метода основано на предположении, что адсорбция водорода происходит только на центрах, свободных от органического вещества, то есть, что в пределах времени наложения измерительного катодного импульса адсорбирующийся водород не вытесняет с поверхности ранее адсорбированные органические частицы.

Адсорбционные измерения проводили с помощью импульсного потенциостата ПО-5122 (модель 03), к которому был подключен запоминающий осциллограф.

В качестве рабочих электродов использовали литые сплавы, изготовленные в Институте металлургии АН СССР им. А.А. Байкова методом дуговой вакуумной плавки из рафинированных порошков родия и рутения (всего 11 электродов, включая чистые компоненты, состав которых изменялся через 10% ат.).

Исследование адсорбции малеиновой кислоты проводили в интервале концентраций $3 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-1}$ М на фоне 1 N H_2SO_4 .

Полученные изотермы адсорбции малеиновой кислоты на всех электродах состоят из трех участков. На первом участке заполнение поверхности хемосорбированными частицами малеиновой кислоты растет с увеличением ее объемной концентрации. В области средних заполнений (второй участок) адсорбция малеиновой кислоты хорошо описывается уравнением логарифмической изотермы адсорбции

$$\theta = a + \frac{1}{f} \ln c,$$

где θ — степень заполнения поверхности малеиновой кислотой, a , f — константы, зависящие от природы электрода и хемосорбированного вещества. Третий участок изотерм отвечает области предельного заполнения, которое достигается при кон-

центрации maleиновой кислоты $5 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$ М.

Из полученных данных следует, что заполнение поверхности электродов maleиновой кислотой убывает в ряду:

$100\% \text{ ат. Rh} > 70\% \text{ ат. Rh} > 50\% \text{ ат. Rh} > 100\% \text{ ат. Ru}$.

На указанных электродах изучена кинетика адсорбции maleиновой кислоты при 20°C и потенциале $E_T = 0,2$ В из растворов 10^{-2} М $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ в $1\text{N H}_2\text{SO}_4$.

Адсорбция maleиновой кислоты на всех электродах протекает замедленно во времени, что указывает на химический характер адсорбционного взаимодействия. На кинетических кривых адсорбции можно выделить два линейных участка. Протяженность первого участка кинетических кривых для исследованных электродов различна. Резкое изменение степени заполнения поверхности при переходе от первого участка ко второму на родии и на сплаве, содержащем 70% ат. Rh начинается через 10 с, на сплаве, содержащем 50% ат. Rh и на рутении — через 30 и 60 с, соответственно, причем переход от одного участка к другому происходит при тех заполнениях, при которых имеет место перегиб на стационарной изотерме адсорбции. Следовательно, характер энергетической неоднородности поверхности электродов отражается и на кинетических кривых адсорбции maleиновой кислоты. Можно отметить, что скорость адсорбции maleиновой кислоты убывает в ряду:

$100\% \text{ ат. Rh} > 70\% \text{ ат. Rh} > 50\% \text{ ат. Rh} > 100\% \text{ ат. Ru}$, причем при переходе от родия к рутению почти на два порядка. Из полученных данных следует, что понижение адсорбционной способности по отношению к maleиновой кислоте при переходе от родия к рутению сопровождается уменьшением скорости ее адсорбции. Таким образом, существует определенное соответствие в стационарных и кинетических характеристиках адсорбционного процесса как на родии и рутении, так и на их сплавах. Изменение заполнения поверхности электродов maleиновой кислотой во времени хорошо описывается уравнением:

$$\theta = \text{const} + \frac{1}{f} \cdot \ln t,$$

где θ — коэффициент переноса, f — фактор неоднородности поверхности электрода.

Характеристики процесса адсорбции maleиновой кислоты на родии, рутении и их сплавах при 20°C , $E_T = 0,2$ В из растворов 10^{-2} М $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ в $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ приведены в таблице.

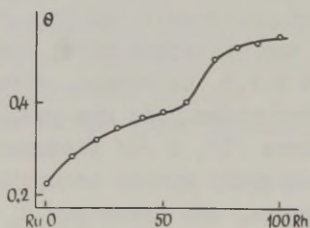
Таблица

Характеристики процесса адсорбции малеиновой кислоты
на родии, рутении и их сплавах

| Состав сплава, % ат. Rh | f | a | α | $\alpha f'$ | θ пред. |
|-------------------------|-------|------|----------|-------------|----------------|
| 100 | 14,37 | 0,86 | 0,8 | 11,495 | 0,65 |
| 70 | 13,52 | 0,85 | 0,85 | 11,492 | 0,62 |
| 50 | 19,16 | 0,6 | 0,6 | 11,496 | 0,43 |
| 0 | 23,0 | 0,59 | 0,5 | 13,57 | 0,34 |

На рис. представлена зависимость степени заполнения малеиновой кислотой от состава сплава для раствора 10^{-2} М $C_4H_4O_4$ в $1\text{ N } H_2SO_4$. Величина адсорбции убывает с увеличением содержания рутения в сплаве, как для твердых растворов на основе родия, так и для твердых растворов на основе рутения. В гетерогенной области (30–50% ат. Rh) имеет место резкое уменьшение степени заполнения, что связано с фазовой перестройкой поверхностного состава сплава.

Рис. Зависимость степени заполнения хемосорбированными частицами малеиновой кислоты из раствора 10^{-2} М $C_4H_4O_4$ в $1\text{ N } H_2SO_4$ от состава сплава Rh – Ru при $20^\circ C$ и $E_T = 0,2$ В



Таким образом, адсорбционная способность рутения по отношению к малеиновой кислоте по сравнению с родием ниже, в частности для концентрации 10^{-2} М, более, чем в два раза.

Л и т е р а т у р а

1. Петрий О.А., Пшеничников А.Г. Проблемы электрокатализа. М.: Наука, 1980. С.41.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983. С.175.

ИМПЕДАНС ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ В ПРИСУТСТВИИ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ 2,7-ДИМЕТИЛХИНОЛИНА

А. А. Кузнецов

Днепродзержинский индустриальный институт

Адсорбционные слои 2,7-диметилхинолина (ДМХ) существенным образом влияют на характер реакции выделения водорода (р.в.в.) на никеле, изменяя вид эквивалентной электрической цепи, адекватной экспериментальному годографу импеданса в чистой I н H_2SO_4 .

Измерения составляющих импеданса р.в.в. на никеле с различным содержанием ДМХ проводили при $E = -0,3$ В и $E = -0,4$ В (н.в.э.). Подготовка никелевого электрода к работе не отличалась от описанной /1/, а методика проведения на нем импедансных измерений такая, как в /2/.

В растворе без добавки эквивалентная схема р.в.в. на никеле была получена ранее /1/. Она соответствует схеме, представленной на рис., а. Появление импеданса Варбурга /3/ в электрической цепи, адекватной частотному спектру импеданса р.в.в. на никеле, авторы /4/ связывают с диффузией части образовавшегося при разряде атомарного водорода в объем металла /5/. В /6/ указывалось на эквивалентность схемы рис. д импедансу модели водородного электрода /5/. Поэтому можно полагать, что схема рис. б, являющаяся упрощением схемы рис., д, с некоторым приближением пригодна для описания опытных данных.

При данной частоте часть параметров схемы рис., а связана между собой уравнением окружности /3/

$$[(C_p - C_1) - C_2/2]^2 + [\omega^{-1}(G_p - G_1) + C_2/2]^2 = C_2^2/2. \quad (1)$$

Аналогичное уравнение справедливо для части параметров схемы рис., б

$$[(G_p - G_1) - G_2/2]^2 + [\omega(C_p - C_1) + G_2/2]^2 = G_2^2/2. \quad (2)$$

В таблице I представлены значения элементов этих схем, вычисленные по экспериментальным данным на ЭВМ по алгорит-

Параметры импеданса электрических цепей,
вычисленные по частотному спектру импеданса

р.в.в. на никеле из I н H_2SO_4 2.
($[R]=0м.см^2$; $[C]=мкФ.см^{-2}$; $[A]=0м.см^2.с^{-1/2}$)

| E, В | R_3 | Схема рис., а | | | | Схема рис., б | | | |
|---------|-------|---------------|--------|-------|------|---------------|--------|-------|--------|
| | | G_1 | R_1 | C_2 | A | G_1 | R_1 | R_2 | A |
| -0,3 | 0,632 | 26,46 | 197,24 | 0,56 | 2273 | 34,6 | -88,65 | 10,74 | -142,8 |
| -0,4 | 0,611 | 23,21 | 19,41 | 1,82 | 1312 | 59,22 | -0,772 | 0,365 | 19,0 |

Так как для элемента R_1 схемы рис., б получены отрицательные значения, эта схема не пригодна для описания опытных данных.

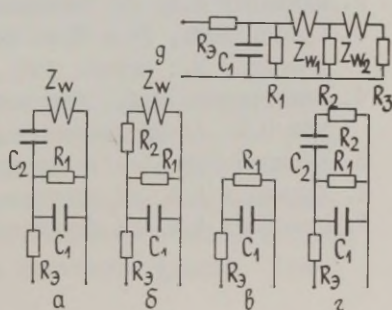
Введение в I н H_2SO_4 ДМХ, как в случае р.в.в. на железе /2/, приводит к изменению вида эквивалентной электрической цепи и она переходит в цепь рис., в. В /2/ с учетом результатов высокочастотных измерений обнаружено удовлетворительное согласие опытных данных с результатами теоретического преобразования составляющих импеданса схемы рис., г.

Для составляющих импеданса схемы рис., г после выделения R_3 справедливы уравнения /3/:

$$[(C_p - C_1 - C_2/2)^2 + \omega^{-2}(G_p - G_1)^2 = (C_2/2)^2, \quad (3)$$

$$[(G_p - G_1) - G_2/2]^2 + \omega^2(C_p - C_1)^2 = (G_2/2)^2. \quad (4)$$

Рис. Эквивалентные электрические цепи.



В таблице 2 представлены параметры схемы рис., г, полученные в результате расчетов по уравнениям (3) и (4) по алгоритму /7/. Размерность C_i и R_i см. в таблице 1.

Таблица 2

Параметры импеданса электрических цепей,
вычисленные по частотному спектру импеданса
р.в.в. на никеле из 1 н H_2SO_4 с добавками ДМХ,
моль.л⁻¹: $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-2}$. ($E = -0,3$ В)

| Схема рис., в | | С х е м а р и с . , г | | | | | |
|------------------|-------|---------------------------|----------------------|-------------------|-------------|-------|-------|
| | | Уравнение 3 | | | Уравнение 4 | | |
| C_1 | R_1 | C_1 | R_1 | C_2 | C_1 | R_1 | R_2 |
| 20,03 | 32,38 | $2,66 \cdot 10^6$ | $3,05 \cdot 10^{-6}$ | $-7,9 \cdot 10^6$ | 19,10 | 33,22 | 89,90 |
| 18,16 | 24,33 | $-8,78 \cdot 10^5$ | $5,36 \cdot 10^{-5}$ | $1,92 \cdot 10^6$ | -12,9 | -73,0 | 195,9 |
| 13,29 | 53,88 | $-2,76 \cdot 10^5$ | $6,22 \cdot 10^{-6}$ | $6,16 \cdot 10^6$ | 13,38 | 60,86 | 59,27 |

Видно, что какое-либо соответствие между элементами C_1 и R_1 , найденными из разных уравнений отсутствует: значения элементов отличаются на несколько порядков. Для ряда примеров получены отрицательные значения параметров цепи.

Таким образом, совокупность приведенных данных свидетельствует о неприменимости схемы рис., г для описания импеданса р.в.в. на никеле в присутствии ДМХ.

Л и т е р а т у р а

1. Кузнецов А.А. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 1649.
2. Кузнецов А.А. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 532.
3. Графов Б.М., Укше Е.А. Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука. 1981. С. 7.
4. Виноградова М.А., Шерстобитова И.Н., Кичигин В.И., Кузнецов В.В. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 1681.
5. Кичигин В.И. // Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 242.
6. Кузнецов А.А. // Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 190.
7. Кузнецов А.А. // Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 190.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Ан.М.Кузнецов, Р.Р.Назмутдинов, М.С.Шапник

Казанский химико-технологический институт им.С.М.Кирова

Обсуждается вопрос о применении методов квантовой химии к исследованию двойного электрического слоя и их положения по отношению к используемым в настоящее время классическим электрохимическим методам, а также нетрадиционным методам исследования межфазной границы электрод/раствор.

Как и новые нетрадиционные методы, квантовая химия может быть использована как для получения качественной картины, так и некоторой количественной информации о микроскопических явлениях в двойном электрическом слое.

Для решения первого рода проблем достаточно применение относительно простых квантово-химических методов: метод Хьюккеля, полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП) и др. Такие полужемпирические схемы применимы для определения предпочтительной ориентации компонентов раствора (молекул или ионов) на электродной поверхности, их относительного сродства к поверхности в зависимости от природы молекулы или материала электрода (конкурентная адсорбция), для исследования структурирования растворителя в ДЭС, изучения переходного состояния элементарного акта электродных реакций. Недостатком этих подходов являются систематические погрешности в расчёте количественных характеристик. Однако для их реализации требуются сравнительно небольшие затраты компьютерного времени, что позволяет моделировать достаточно большие системы (приближать модель к реальной системе) и получать важную и интересную информацию о процессах в двойном электрическом слое.

Следующий класс составляют так называемые неэмпирические методы (*ab initio*), точность которых значительно выше, и которые позволяют получать близкие к экспериментальным значениям квантово-химические характеристики (энергии диссоциации, геометрические параметры, зарядовое распределение, электронные переходы в молекуле и некоторые другие). Этими

методами могут быть рассчитаны, например, химические потенциалы компонентов раствора, контактирующих с поверхностью электрода, которые затем могут использоваться в емкостных моделях ДЭС. Частоты колебаний, валентные углы и длины связей, электронные энергии и волновые функции (как в изолированной молекуле, так и при её адсорбции) можно использовать для расчёта кинетических параметров электродных реакций в рамках современной квантово-механической теории. Представляют интерес также потенциалы межмолекулярных взаимодействий, которые можно получить неэмпирическими методами квантовой химии и которые необходимы для статистико-механических подходов или метода Монте-Карло при моделировании структуры двойного электрического слоя. Неэмпирические методы являются перспективными для интерпретации экспериментальных данных, получаемых нетрадиционными оптическими методами в электрохимии: спектроскопии усиленной адсорбцией комбинационного рассеяния (УАКР), модуляционной спектроскопии электроотражения (ЭО), эллипсометрии и др.

Однако следует отметить, что в настоящее время неэмпирические схемы расчёта требуют значительных объёмов машинной памяти и больших затрат расчётного времени. Все это ограничивает возможности их широкого применения для исследования адсорбционных процессов и позволяет рассчитывать сравнительно небольшие молекулы, квазимолекулы, адсорбционные модельные системы.

В докладе рассматриваются основные результаты, полученные авторами и другими исследователями по изучению квантово-химическими методами адсорбции, структурных и кинетических характеристик явлений в ДЭС: адсорбция молекул и ионов на электродной поверхности, структурирование плотной части ДЭС, расчёт кинетических параметров разряда водорода, интерпретация эффекта УАКР и др.

ВЛИЯНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА И ПИРИДИНА НА ОКИСЛЕНИЕ RuO НА
ВРАЩАЮЩИХСЯ ДИСКОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ СТЕКЛОУГЛЕРОДА И ПЛАТИНЫ

С.И.Кулаковская, С.Н.Шамаев

Институт химической физики АН СССР

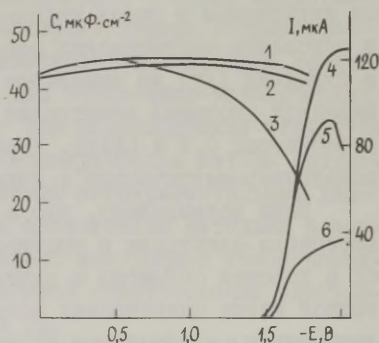
Исследование окисления RuO с генерацией катион-радикала RuO^+ , имеющего высокий окислительный потенциал, представляется интересным в целях использования его в качестве медиатора в окислении органических соединений. Влияние циклогексана (ЦГ) и пиридина (Py) на окисление N-окиси пиридина (PyO) на вращающихся дисковых электродах из платины и стеклоуглерода (СУ) в растворах 0,2 М LiClO_4 в ацетонитриле (CH_3CN) исследовали вольтамперометрическим и переменноточковым методами.

Нами установлено, что $E_{1/2}$ окисления PyO не зависит от материала электрода и составляет +1,72 В (н.к.э.) и находится в хорошем согласии с данными [1]. Отсутствие пика на катодной ветви циклических вольтамперных кривых позволило сделать вывод о необратимом характере окисления PyO на Pt и СУ электродах. Для выяснения природы предельного тока PyO нами сняты зависимости I_d от концентрации деполаризатора (c_{PyO}) в интервале от 10^{-3} до $4 \cdot 10^{-3}$ М, скорости вращения электродов (ω) от 1080 до 6600 об/мин и скорости развертки потенциала (v) в интервале от 10 мВ/с до 200 мВ/с. Полученные линейные зависимости I_d PyO от $\omega^{1/2}$, $v^{1/2}$, c_{PyO} на Pt электроде указывают на его диффузионную природу. Сравнение плотностей предельных токов PyO и ферроцена на Pt электроде при одинаковой концентрации реагентов в растворе позволило сделать вывод об участии одного электрона в процессе окисления PyO . В случае СУ электрода плотность тока при той же концентрации PyO в растворе в несколько раз меньше, чем на Pt электроде и практически не зависит от скорости вращения СУ электрода. Это указывает на кинетические затруднения протекания электродного процесса окисления PyO на СУ электроде.

Окисления ЦГ на Pt и СУ электродах в 0,2 М LiClO_4 в CH_3CN в интервале потенциалов от 0,0 до 2,1 В мы не наблюдали. Введение ЦГ в раствор, содержащий 10^{-3} М PyO и 0,2 М LiClO_4 в CH_3CN , сопровождалось снижением предельного тока окисления PyO на электродах из Pt и СУ (рис.). При последовательной регистрации нескольких вольтамперограмм эффект торможения ЦГ нарастает. С ростом концентрации ЦГ эффект усили-

вается. При концентрации ЦГ более $5 \cdot 10^{-3}$ М вольтамперные кривые приобретают горбообразную форму, что указывает на гетерогенный характер наблюдаемого процесса торможения. Перед регистрацией каждой вольтамперной кривой электроды подвергались двукратной попеременной поляризации по 20 с при +1,5 В и 0,0 В. Поскольку такая предобработка не снимала торможения,

Рис. Емкостные кривые: 1 - 0,2 М LiClO_4 в ацетонитриле и в присутствии: 2 - $2 \cdot 10^{-2}$ М ЦГ, 3 - $5 \cdot 10^{-23}$ М Ру. Поляризационные кривые: 4 - 10^{-3} М RuO в 0,2 М LiClO_4 в ацетонитриле и в присутствии $5 \cdot 10^{-2}$ М ЦГ; 5 - первая кривая, 6 - вторая кривая.



то можно предположить, что в присутствии ЦГ происходит образование на поверхности Pt и Cu электродов прочно хемосорбированного вещества, вероятно продукта взаимодействия электрохимически генерируемого катион-радикала RuO^+ с ЦГ. Возможными продуктами взаимодействия RuO^+ с ЦГ могут быть Ру, циклогексанол, циклогексанон. Емкостные кривые на Cu электроде в растворах 0,2 М LiClO_4 в CH_3CN в присутствии циклогексанола и циклогексанона практически совпадают с емкостными кривыми фонового электролита. В растворах, содержащих Ру, емкость в интервале +1,3 до 2,1 В с ростом $C_{\text{Ру}}$ резко уменьшается, указывая на его адсорбцию (рис.). Введение в исследуемые растворы RuO пиридина приводит к уменьшению $I_d \text{ RuO}$. Последующие добавки трифторуксусной кислоты $\text{CF}_3\text{COOH} \sim 4 \cdot 10^{-2}$ М снимают торможение вследствие протонизации Ру и его десорбции с поверхности электрода. Аналогичное влияние CF_3COOH наблюдается и при исследовании растворов, содержащих RuO и ЦГ, что является косвенным подтверждением образования в химической реакции, следующей за электродным процессом, пиридина.

Л и т е р а т у р а

I. Miyazaki H., Kubota T., Yamakawa M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. P. 780.

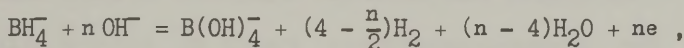
ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ БОРГИДРИД-ИОНА НА ПАЛЛАДИИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В.Е.Кулов, Б.Н.Янчук

Московский энергетический институт

Среди большого числа восстановителей, нашедших применение в органической химии, при осаждении металлов и как источник связанного хранения водорода, особое место занимают боргидриды щелочных и щелочноземельных металлов $Me_x(BH_4)_y$ /1/. Для выяснения восстановительного действия боргидридов мы использовали электрохимический метод.

Боргидриды, устойчивые в щелочных растворах, образуют индивидуальный боргидрид-ион BH_4^- , который может окисляться на катализаторах по следующему брутто-уравнению /2/:



где n — число электронов, полученных при окислении BH_4^- . Наиболее вероятные промежуточные частицы окисления BH_4^- , помимо водорода, это его гидроксипроизводные $BH_{4-x}(OH)_x^-$, обладающие различными константами скорости гидролиза /3/.

Изучение адсорбции BH_4^- на палладии проводилось методом электроокисления в адсорбционном слое потенциодинамическим методом /4/. Количество электричества, полученное при окислении адсорбированных на палладии частиц, определялось по результатам графического интегрирования I-E кривых, которые были получены следующим образом: электрод выдерживался при потенциалах выделения кислорода, затем навязывался потенциал адсорбции и при нем выдерживалось некоторое время, после чего навязывались два последовательных анодных импульса с линейной разверткой потенциала от потенциала адсорбции до выделения кислорода, задержка между импульсами минимальна. Время адсорбции и скорость наложения потенциала подбираются таким образом, чтобы второй импульс повторял фоновую кривую.

В случае, когда потенциалом адсорбции служил бестоковый потенциал боргидрид-иона на палладии, на потенциодинамической кривой имеются два пика тока, что позволяет утверждать, по крайней мере, о двух типах адсорбированных частиц. Анализ показывает, что в зонах первого и второго пика имеет место соотношение между адсорбированными частицами, как 1:3.

На основании потенциодинамических исследований, данных о кулонометрии при окислении ВН_4^- /2/ и значений констант скоростей гидролиза /3/ можно сделать вывод о том, что в области первого пика происходит окисление адсорбированного ВН_4^- до $\text{ВН}_3\text{ОН}^-$, а в области второго пика – окисление $\text{ВН}_3\text{ОН}^-$ до тетраборат-иона $\text{В}(\text{ОН})_4^-$, который десорбируется в раствор.

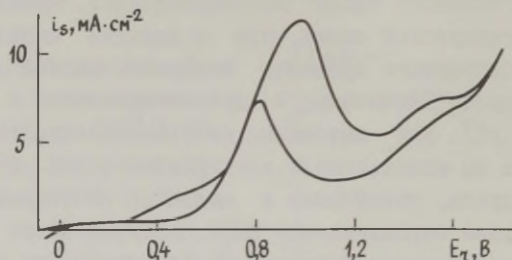


Рис. Потенциодинамические кривые на гладком палладии в растворе 0,0098 М NaВН_4 + 3,85 М NaOH при $T=298$ К, $E^{\text{адс}} = -0,05$ В, $\tau^{\text{адс}}=20$ с, $\partial E/\partial \tau = 50$ В/с.

Влияние потенциала адсорбции на количество электричества, полученного при окислении адсорбированных частиц характерно для большинства органических соединений. Кривые количество электричества–потенциал имеют куполообразный вид /5/, но пик заметно смещен в сторону катодных потенциалов.

Полученная потенциодинамическим методом изотерма адсорбции в области концентраций ВН_4^- 10^{-3} – 10^{-1} г-ион/л подчиняется закону Генри.

Л и т е р а т у р а

1. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л.: Химия. 1969.
2. Кулов В.Е., Янчук Б.Н. //Сб. научн.трудов. М.: Изд. Московского энерг.ин-та. 1987. № 135. С. 64.
3. Мочалов К.Н., Хаин В.С., Гильманшин Г.Г. //Докл.АН СССР. 1965. Т. 162. С. 613.
4. Электродные процессы в растворах органических соединений. /Под ред. Б.Б.Дамаскина. М.: Изд. МГУ. 1985.
5. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Электродные процессы. М.: Наука. 1987.

СОБСТВЕННЫЙ СПЕКТР ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЯ СВИНЦА И ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В АДсорбЦИОННЫХ СЛОЯХ

Е.М.Куминов, А.И.Гольдин

Институт электрохимии им.А.Н.Фрумкина АН СССР

Спектры электроотражения (ЭО) содержат разнообразную прямую и косвенную информацию о границе металл-раствор. На спектры ЭО влияют свойства свободных и связанных электронов металла, оптические переходы в пограничном слое, поведение ионов и молекул в диффузионном слое и в плотной части двойного электрического слоя /1,2/. При больших углах падения света ($>80^\circ$) существенным является вклад диффузионного слоя в спектры ЭО. При меньших углах определяющую роль играет оптический переход, связанный с фотоэмиссией электронов из металла в раствор /3-5/.

При изучении поведения адсорбированных частиц и характеристик поверхности металла вклады фотоэмиссии и диффузионного слоя являются побочными эффектами, сравнимыми по величине с основными. Поэтому важно выявить условия, когда влияние этих эффектов минимально.

Вклад диффузионного слоя в ЭО можно вычислить теоретически /2/, но до сих пор эти оценки количественно не сопоставлялись с экспериментальными данными в широком диапазоне частот модуляции и углов падения света для разных длин волн. Для s-поляризованного света задача решается проще, чем для p-поляризованного. ЭО можно представить в виде

$$\frac{1}{R_s} \frac{dR_s}{dE} = \left(\frac{1}{R_s} \frac{dR_s}{dE} \right)_{\text{микр}} \cdot \cos\theta + \left(\frac{1}{R_s} \frac{dR_s}{dE} \right)_{\text{диф}} \cdot F(\theta, f) \frac{1}{\cos\theta}, \quad (I)$$

здесь $dR_s/R_s dE$ - электроотражение, E - потенциал, θ - угол падения света, f - частота модуляции потенциала, F - функция угла и частоты, определенная в /2/. Первый член (I) учитывает вклад слоя, толщина которого много меньше длины волны света. Второй член - вклад диффузионного слоя.

Вклад плотной части ДЭС в сигнал ЭО можно выделить экстраполяцией к нулевому значению угла экспериментальных данных, полученных при различных углах. После вычитания этого значения из экспериментальных спектров определяется величина

на диффузионного вклада при всех углах падения света. Ее зависимость от частоты модуляции потенциала и угла падения в π -поляризованном свете удовлетворительно описывается теорией /2/. В частности, этот сигнал обращается в ноль около п.н.з. и может наблюдаться в чистом виде в реактивной составляющей сигнала ЭО, т.е. при сдвиге электрической фазы регистрации ЭО на 90° относительно фазы модулирующего потенциала.

В p -поляризованном свете расчет вклада диффузионного слоя более сложен. Но из /2/ известно, что эта величина проходит через ноль при угле падения между 70° и 80° и при низких частотах модуляции. Сигнал фотоэмиссии в спектрах ЭО является решающим при угле падения 70° . Теория /1/ не дает точного вида угловой зависимости этого вклада в ЭО.

Нами обнаружено, что в случае свинца вклад фотоэмиссии в ЭО в p -поляризованном свете очень быстро уменьшается при увеличении угла падения света на электрод, а при угле 80° уже практически не наблюдается. Поэтому в спектрах свинца можно выделить вклад от плотной части ДЭС в чистом виде путем прямых измерений при углах падения света $75-80^\circ$. При всех потенциалах электрода спектры ЭО свинца в растворе сульфата натрия имеют минимум при энергии падающего света 2,3-2,5 эВ. Положение этого минимума при измерениях ЭО при 80° зависит от потенциала, смещаясь в сторону меньших энергий при увеличении катодной поляризации электрода. Спектры ЭО вблизи минимума практически симметричны относительно него, глубина минимума растет с ростом катодной поляризации. При этих условиях регистрации спектров на них отсутствует "фотоэмиссионный подъем" при энергиях выше и в пороге фотоэмиссии. Такой спектр обладает более простой формой, чем описанные ранее /3, 6-8/ и полученные при углах $45-70^\circ$. Это упрощает сопоставление спектров ЭО с теорией формирования сигнала ЭО, учитывающей зонную структуру электронов металла, а также исследование роли адсорбированных молекул на спектры ЭО свинца.

Ранее был описан новый оптический переход, возникающий при адсорбции ароматических молекул ряда бензола в планарной ориентации при энергиях падающего света 2,6-2,9 эВ при потенциалах вблизи и аноднее п.н.з. /6,7/, т.е. в окрест-

ности порога фотоэмиссии на свинце. Это вызывало определенные трудности при выделении из сигнала ЭО эффекта, связанного с адсорбированными молекулами. Было трудно обсуждать точное положение оптического перехода на оси энергий, его зависимость от потенциала, появление второго минимума в спектрах ЭО при адсорбции ароматических соединений ряда нафталина. Измерения при угле падения света 80° подтвердили наши выводы об адсорбционном поведении ароматических соединений, сделанные на основе измерений ЭО при 70° /7, 8/, но количественные оценки стали более надежными. Это указывает на то, что фотоэмиссионный вклад в спектры ЭО не играет существенной роли при адсорбции ароматических веществ.

Таким образом, мы определили экспериментальные условия измерений спектров электроотражения, позволяющие более надежно сопоставлять теорию и эксперимент и точнее определять характеристики оптических переходов в адсорбционном слое: положение их на оси энергий, зависимости этой энергии от потенциала электрода и концентрации веществ, форму минимумов в спектрах и т.д.

Л и т е р а т у р а

1. А.М.Бродский, Л.И.Дайхин, М.И.Урбах//Успехи химии.1985. Т. 54. С. 3.
2. M.I.Urbach, A.B.Ershler//Electrochim.Acta.1984. V.29. P.1101.
3. А.Б.Эршлер, А.М.Фунтиков, Т.С.Орехова // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 604.
4. A.M.Brodsky, L.I.Daikhin, A.M.Foontikov, A.B.Ershler// J.Electroanal.Chem. 1981. V. 117. P. 1.
5. А.Б.Эршлер, А.М.Фунтиков, В.Н.Алексеев и др.// Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 1171.
6. А.Б.Эршлер, А.М.Фунтиков, И.М.Левинсон// Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 1577.
7. Е.М.Куминов, А.Б.Эршлер//Электрохимия. 1988. Т. 24.
8. Е.М.Куминов, А.Б.Эршлер//Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII: Тарту. 1985. С.181.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АДСОРБЦИИ АНИОНОВ НА ГИДРОФИЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

Р.М.Лазоренко-Маневич, Л.А.Соколова

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Вопрос о причинах ускоряющего или ингибирующего влияния различных анионов на скорость анодного растворения металлов группы железа несомненно связан с механизмом специфической адсорбции анионов на этих типично гидрофильных металлах. В связи с этим представляет интерес влияние ряда анионов на адсорбцию воды на железе, обнаруженное недавно с помощью спектроскопии электроотражения (ЭО) /1/. Анионы OH^- , SO_4^{2-} и Cl^- (последний при концентрациях выше 0,1 М) сильно повышают интенсивность полосы переноса заряда (ППЗ) адсорбированной на железе воды. Этот рост интенсивности ППЗ сопровождается ростом дифференциальной емкости электрода, а также уменьшением энергии максимума ППЗ, более заметным при снижении pH раствора. Влияние анионов ClO_4^- на интенсивность ППЗ воды выражено гораздо менее четко, а иногда вообще отсутствует. Анионы I^- и $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ всегда понижают интенсивность ППЗ воды, что связано, по-видимому, с вытеснением адсорбированной воды сильно специфически адсорбирующимися анионами.

Для понимания механизма адсорбции анионов особенно важен факт заметной неэквивалентности влияния электродного потенциала E и pH на энергию $\hbar\omega_p$ максимума ППЗ воды на железе

$$\xi(\partial \hbar \omega_p / \partial E)_{\text{pH}} = (F/2,3RT)(\partial \hbar \omega_p / \partial \text{pH})_E, \quad (1)$$

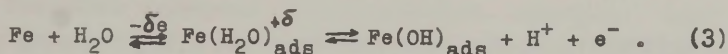
где F , R и T имеют обычный смысл, а $\xi = 1$ при $E = -0,9$ В (н.в.э.) и растет до 1,2-1,5 при $E = -0,7$ В.

Сдвиг энергии максимума ППЗ $\Delta \hbar \omega_p$ при изменении потенциала, pH или концентрации анионов пропорционален, как следует из /2,3/, частичному переносу заряда (ЧПЗ) неподеленной пары электронов воды в свободные состояния металла. Учитывая это, можно в духе термодинамики обратимого электрода /4/ понимать выражение (1) как определение адсорбционного сдвига потенциала при условии постоянства не полного

заряда, а ЧПЗ $Q_{\text{ЧПЗ}}$, которое при избытке фонового электролита выглядит как

$$\xi = -(\partial E_r / \partial \text{pH})_{Q_{\text{ЧПЗ}}} = (F/2, 3RT) (\partial Q_{\text{ЧПЗ}} / \partial \text{pH})_{E_r} / (\partial Q_{\text{ЧПЗ}} / \partial E_r)_{\text{pH}}, \quad (2)$$

где E_r — потенциал относительно обратимого водородного электрода. Действительно, обнаруживаемая с помощью спектров ЭО адсорбция воды с образованием поверхностных комплексов с переносом заряда (ПППЗ) является начальной стадией равновесия



Следуя /4/, можно заключить, что в этом равновесии $Q_{\text{ЧПЗ}}$, определяемый спектроскопически, является, как и свободный заряд, частью полного заряда и поэтому постоянство $Q_{\text{ЧПЗ}}$ можно использовать в качестве условия при определении адсорбционного сдвига.

Приведенные выше значения ξ означают, что при адсорбции воды $(\partial E_r / \partial \text{pH})_{Q_{\text{ЧПЗ}}} \leq -1$, что, в свою очередь, указывает на образование при этом диполей, направленных отрицательным полюсом к раствору /4/. Такими диполями не могут быть ни сами адсорбированные молекулы воды (они в рассматриваемом случае ориентированы противоположным образом), ни адсорбированные ОН-группы (они не обладают существенным отрицательным зарядом /4/ и в условиях экспериментов /1,2/ их концентрация слишком мала). Очевидно, такие диполи могут образовываться при взаимодействии ОН⁻-ионов с адсорбированной водой, т.е. при образовании водородной связи аниона с водой. Такой специфической адсорбции анионов на слое ПППЗ способствует повышенная кислотность адсорбированной воды /5/. Этот вывод можно распространить и на SO_4^{2-} и Cl^- -ионы (при указанном условии). Снижение кислотности воды при понижении потенциала /5/ препятствует этому взаимодействию, что подтверждается уменьшением при этом влияния указанных анионов на спектры ЭО железа /1/.

Эта интерпретация согласуется с литературными данными по энергии водородной связи анионов с водой в кристаллогидратах /6/. Согласно /6/, анионы располагаются в следующий ряд по мере роста этой энергии: $\text{ClO}_4^- \leq \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{WO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-} \leq \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$. Изученные нами анионы по степени влияния на ППЗ воды укладываются в этот ряд. Недавно обнаружено /7/, что делокализация электронов в системах с ароматическими кольцами является необходимым условием возникнове-

ния водородной связи органических доноров протонов с анионами. Это полностью аналогично указанной выше роли ЧПЗ с воды в свободные состояния металла в росте кислотности адсорбированной воды и образовании водородной связи ее с анионами раствора.

Л и т е р а т у р а

1. Kolotyrkin Ya.M., Lazorenko-Manevich R.M., Sokolova L.A. // J. Electroanalyt. Chem. 1987. V. 228. P. 301.
2. Колотыркин Я.М., Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Плотников В.Г. // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 344.
3. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. С. 9-19.
4. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979. 260 с.
5. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М.// Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1779.
6. Карякин А.В. n-Электроны гетероатомов в водородной связи и люминесценции. М.: Наука, 1985. 136 с.
7. Huyskens P.L., Haulait-Pirson M.C., Collaer H., Pirson D.J. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4860.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАДИЙНОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕРМОГРАФИИ

В.И.Ларин, С.В.Поливанцев

Харьковский государственный университет им. А.М.Горького

Выяснение механизма многостадийного процесса часто представляет собой сложную задачу, теоретические предсказания протекания электродных реакций затруднительны, поскольку не всегда удается учесть влияние всех параметров и условий в процессе электролиза. Поэтому экспериментальные методы определения стадийности электродных процессов являются сегодня наиболее актуальными. Возможности разработанных методов исследования данного объекта имеют свои ограничения и в настоящее время недостаточно методик, позволяющих количественно или качественно вести контроль за процессами, протекающими на границе раздела электрод-раствор в течение электролиза.

Авторами разрабатывается метод электротермографии /1/, который позволяет путем измерения температурных эффектов, возникающих на границе электрод-раствор, в процессе электролиза получать информацию о протекании электрохимических реакций и о сопутствующих химических процессах.

Если электродный процесс составляют несколько электродных реакций (или несколько ступеней многоступенчатого процесса), то, изменяя потенциал электрода от его равновесного (или стационарного) значения в катодную или анодную область, мы задаем последовательность этих электродных реакций, а также связанных с ними сопутствующих химических реакций. Очевидно, что начало каждой следующей реакции найдет свое отражение на соответствующей температурной кривой. Началу новой электродной реакции или химической реакции, протекающей на поверхности электрода (например, образование солевой пленки), будет соответствовать характерная точка (точка излома или перегиба) на температурной кривой.

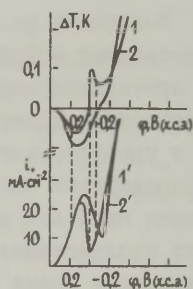
Таким образом, имея экспериментальную технику, позволяющую определять эти изменения, можно использовать температурные эффекты как источник информации об электродных и сопутствующих им химических реакциях при электролизе.

Авторами разработано специальное устройство /2/, позво-

ляющее регистрировать температурные эффекты в стационарных и динамических режимах электролиза.

Данным методом проводились исследования механизма электровосстановления и анодного окисления меди (II) в водных растворах солей меди. На рисунке изображены электротермограммы и соответствующие им поляризационные кривые электровосстановления меди из растворов хлорида меди (II).

Рис. Электротермографические и поляризационные кривые в потенциодинамическом режиме в растворах хлорида меди (II) на платиновом электроде: 1 - 0,46 моль/л; 2 - 0,46 + 0,25 моль/л HCl.



При сопоставлении этих зависимостей наблюдается совпадение по потенциалам характерных точек на поляризационных кривых (1, 2) и электротермографических кривых (1', 2'). Это дает возможность разбить соответствующие зависимости на характерные участки. Начало каждого из этих участков связано с новой электродной или поверхностной химической реакцией.

Таким образом, метод электротермографии дает информацию не только об изменениях температуры на границе электрод - раствор, но и представляет дополнительную информацию о стадийности и механизме сложных электродных процессов, а также дает возможность вести контроль за образованием и разрушением поверхностных соединений в ходе электролиза.

Л и т е р а т у р а

1. Грицан Д.Н., Ларин В.И., Пенцова Г.В., Шatrovский Г.Л. Исследования в области электродных процессов и электроосаждения металлов. Кадмий. Харьков: Вища шк., 1974.
2. Ларин В.И., Поливанцев С.В., Грицан Д.Н., Баранов С.Н., Чекалин Г.М. А.с. 1348666 СССР.

ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДЫ ХИМИЧЕСКИХ СТАДИЙ В ПРОЦЕССАХ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

О.В.Ларионов

Ленинградский государственный университет им. А.А.Жданова

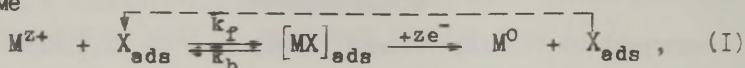
Изучение кинетики электроосаждения металлов из комплексующих электролитов в условиях, когда катодный процесс осложнен замедленным химическим превращением восстанавливаемых ионов, неизменно ставит вопрос о том, где локализована предшествующая химическая стадия. При хронопотенциометрическом исследовании такого рода процессов наличие предшествующей химической реакции в объеме раствора обычно устанавливается по уменьшению произведения $j\sqrt{\tau}$ с ростом плотности поляризующего тока j /1,2/. Однако надежный вывод в этом случае возможен только, если параллельно рассматривается другой критерий – наклон зависимостей в координатах $E, \lg(1 - \sqrt{t/\tau})$. При соблюдении известных условий в соответствии со строгим уравнением кинетической волны, обусловленной заторможенным объемным превращением, эти зависимости должны быть линейны и при разных j иметь один и тот же угловой коэффициент $RT/\alpha zF$ для необратимо протекающей электрохимической реакции, RT/zF – для обратимой /3/. В области больших поляризующих токов – когда входящий в уравнение волны интеграл функции ошибок $\text{erf}\{\sqrt{(k_f+k_b)t}\}$ отличен от 1 – линейный ход зависимостей в полулогарифмических координатах должен нарушаться. Соответствующее отклонение на начальном участке хронопотенциограммы может быть довольно большим. Однако и в этом случае по мере приближения t к τ зависимости $E, \lg(1 - \sqrt{t/\tau})$ будут иметь тенденцию выйти на обычную прямую с указанным выше наклоном.

Основываясь на общем решении диффузионной задачи, полученном в работе /4/, нетрудно показать, что в общем аналогичные закономерности должны наблюдаться и в случае, если предшествующая гомогенная реакция локализуется в непосредственной близости от поверхности электрода и протекает при заметном недостатке лиганда-катализатора, который в ходе электролиза возвращается в сферу этой реакции.

Совсем иной отклик в рамках тех же критериев мы полу-

чим при исследовании процессов, осложненных поверхностной химической стадией – заторможенной реакцией, в которой участвуют и в результате которой получают адсорбированные частицы.

Для процесса электровосстановления, протекающего по схеме



изменение концентрации адсорбированного на поверхности электрода электрохимически активного комплекса MX описывается уравнением

$$\frac{d\Gamma_{MX}}{dt} = \bar{k}_f c^0 (I - \sqrt{t/\tau}) \cdot \Gamma_X - \bar{k}_b \cdot \Gamma_{MX} - j/zF, \quad (2)$$

где τ представляет собой диффузионное переходное время, определяемое общей объемной концентрацией металлических ионов c^0 , Γ_X и Γ_{MX} – поверхностные концентрации частиц X_{ads} и $[MX]_{ads}$, из которых складывается Γ – общая поверхностная концентрация лиганда-катализатора, а \bar{k}_f и \bar{k}_b – прямая и обратная константы скорости поверхностной химической реакции.

Если принять, что концентрация лиганда X в объеме раствора поддерживается постоянной и что в узком интервале потенциалов, отвечающем площадке хронопотенциометрической волны, величина Γ от потенциала не зависит, то можно решить уравнение (2).

Частное решение, которое получается для таких условий эксперимента, когда величина заметно превосходит наблюдаемое на опыте кинетическое переходное время τ_c , имеет вид

$$\Gamma_{MX} = \Gamma_{MX}^0 - \frac{j/zF}{\bar{k}_f c^0 + \bar{k}_b} \left[I - \exp \left\{ - \left[\bar{k}_f c^0 \left(I - \frac{2}{3} \sqrt{t/\tau} \right) + \bar{k}_b \right] t \right\} \right]. \quad (3)$$

Здесь Γ_{MX}^0 есть поверхностная концентрация комплекса при равновесии.

Если воспользоваться тем, что при $t = \tau_c$ величина Γ_{MX} обращается в нуль, то то же решение можно представить в форме

$$\Gamma_{MX} = \Gamma_{MX}^0 \frac{\exp \left\{ - \left[\bar{k}_f c^0 \left(I - \frac{2}{3} \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) + \bar{k}_b \right] t \right\} - \exp \left\{ - \left[\bar{k}_f c^0 \left(I - \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\tau_c}{\tau}} \right) + \bar{k}_b \right] \tau_c \right\}}{I - \exp \left\{ - \left[\bar{k}_f c^0 \left(I - \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\tau_c}{\tau}} \right) + \bar{k}_b \right] \tau_c \right\}} \quad (4)$$

Решение уравнения (2) в общем случае может быть получено численными методами.

Анализ найденных решений позволяет сделать вывод, что для процессов типа (I) произведение $j\sqrt{\tau_c}$ с ростом j должно последовательно увеличиваться.

Графическое сопоставление функции $\lg(I - \sqrt{t/\tau_c})$ и функции $\lg(\Gamma_{mx}^0/\Gamma_{mx}^0)$, рассчитанной при разных значениях параметра $(\bar{k}_f c^0 + \bar{k}_b) \tau_c$, дает возможность заключить, что в случае предшествующей реакции, локализованной на поверхности электрода, зависимость в координатах $E, \lg(I - \sqrt{t/\tau_c})$ будет нелинейной, а общий наклон $E, \lg(I - \sqrt{t/\tau_c})$ -кривых должен заметно меняться с изменением плотности поляризующего тока.

В качестве конкретного примера рассматривается процесс электровосстановления индия из иодид-содержащих растворов. Приложение указанных критериев к результатам кинетического исследования позволило сделать вывод о наличии поверхностной химической стадии. Это согласуется с механизмом, предложенным в полярографической работе Бонда /5/, согласно которому каталитический эффект I^- -ионов в реакции катодного разряда аквокомплексов $In(H_2O)_6^{3+}$ связан с явлением анион-индуцированной адсорбции индия(III).

Л и т е р а т у р а

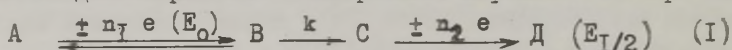
1. Gierst L., Juliard A.L. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. P. 701.
2. Delahay P., Berzins T. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 2486.
3. Ларионов О.В. // Электрохимия. 1975. Т. II. С. 285.
4. Delahay P., Mattax C.C., Berzins T. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 5319.
5. Bond A.M. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. P. 1503.

АДСОРБЦИОННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИОННЫХ КОНСТАНТ

В.З.Латыпова, В.В.Жуйков, О.Г.Яковлева, Ю.М.Каргин

Казанский государственный университет им.В.И.Ульянова-Ленина

В электрохимии параметром, характеризующим электрохимическую реакционную способность деполаризатора, является величина потенциала $E_{I/2}$. Электрохимическая реакционная константа $\rho = \Delta E_{I/2} / \Delta \delta$, отражающая чувствительность $E_{I/2}$ к изменению в ряду родственных соединений, содержит информацию о всех потенциалопределяющих стадиях процесса /1,2/. Однако адсорбция реагентов, влияющая на параметры вольтамперных кривых /3/, также должна вносить вклад в величину ρ -константы. В данной работе рассмотрен подход к оценке адсорбционной составляющей ρ -констант для процессов ЕЕС, ЕСЕ типа (I) с первичной стадией обратимого электронного переноса /ЭП/ при сле-



дующих допущениях: 1. Имеет место наиболее частый случай совместной адсорбции продукта и реагента с преимущественной адсорбцией последнего. 2. Адсорбция происходит равновесно. 3. Адсорбция описывается уравнением Ленгмюра. 4. Характеристики других потенциалопределяющих стадий (E_0, k), кроме адсорбции, не зависят от концентрации реагента (обратимость стадии ЭП и первый или псевдопервый порядок последующей химической стадии). Преимущественная адсорбция реагента на электроде должна затруднять процесс окисления (или восстановления) и смещать $E_{I/2}$ в направлении более анодных (или катодных) потенциалов по сравнению с $E_{I/2}$ в отсутствие адсорбции. Величина этого сдвига $\delta E_{адс}$ может рассматриваться как адсорбционная составляющая экспериментального значения $E_{I/2}$:

$$E_{I/2} = E_{I/2}(C \rightarrow 0) + \delta E_{адс} \quad (2)$$

Можно ожидать, что с понижением объемной концентрации реагента понижается доля гетерогенной составляющей в величине $E_{I/2}$. Предельное значение $E_{I/2}$ при $C \rightarrow 0$ должно соответствовать величине, свободной от искажающего влияния адсорбционных эффектов. Критерием обоснованности и надежности экстраполяции линейного участка зависимости $E_{I/2} - C$ на бесконечное разбавление для элиминирования адсорбционной составляющей в величине

$E_{I/2}(C \rightarrow 0)$ может служить одновременное стремление δ - углового коэффициента волны к теоретическому значению (0,06В при 25°C и $n = 1$), т.е. достижение теоретической формы волны при бесконечном разбавлении.

С точки зрения принципа линейности свободных энергий уравнение (2) приводит к следующим соотношениям:

$$\Delta E_{I/2} = \Delta E_{I/2}(C \rightarrow 0) + \Delta(\delta E_{\text{адс}}), \quad (3)$$

$$\rho^a = \rho(C \rightarrow 0) + \rho_{\text{адс}}, \quad (4)$$

где знак Δ соответствует разности значений в пределах реакционной серии; ρ^a - электрохимическая реакционная константа процесса (I), включающего адсорбцию компонентов; $\rho(C \rightarrow 0)$ - электрохимическая реакционная константа процесса (I), не осложненного адсорбцией; $\rho_{\text{адс}}$ - адсорбционная составляющая, равная $\Delta(\delta E_{\text{адс}}) / \Delta \delta$, где δ - подходящая константа варьируемого заместителя.

Предлагаемый подход к оценке $\rho_{\text{адс}}$ апробирован на примере реакционных серий арилалкилселенидов $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SeMe}$ (I) и PhSeR (II), анодное окисление которых на твердых электродах в ацетонитриле описывается /4,5/ схемой (I): отрыв одного электрона с ВЗМО, образование первичного катион-радикала и его фрагментация; процессы заметно осложнены гетерогенными факторами (рис.). Путем экстраполяции $E_{I/2}$ на $C \rightarrow 0$ (при контроле формы волны) определены значения $\delta E_{\text{адс}}$ для всех изученных соединений. Небольшое значение $\rho_{\text{адс}} = \Delta(\delta E_{\text{адс}}) / \Delta \delta^+ = 0,022 \text{ В/ед. } \delta^+$, соизмеримое с ошибкой в определении ρ -константы, может указывать на постоянство $\delta E_{\text{адс}}$ в пределах реакционной серии и/или на удаленность варьируемого заместителя в кольце от адсорбирующегося фрагмента молекулы.

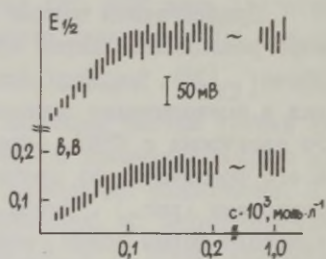
Для другой реакционной серии (II) в тех же условиях реакционная константа адсорбции, найденная как разность электрохимических реакционных констант по ур. (4) ($\rho_{\text{адс}} = \rho^a - \rho = +0,168 - 0,098 = +0,07 \text{ В/ед. } R_g$) имеет положительный знак, свидетельствующий о повышении адсорбционной способности реагента с ростом объема алкильной группы R при гетероатоме (R_g - её стерическая константа).

Большая доля адсорбционной составляющей для реакционной серии (II) (около 40% величины ρ) говорит о значительной роли размера алкильного фрагмента в адсорбционном поведении алкилфенилселенидов, тогда как влияние замещения в кольце для реакционной серии (I) (около 7% величины ρ) сравнимо с ошибкой эксперимента. По-видимому, это является результатом того,

что реакционный центр ЭП (с заметным вкладом НЭП гетероатома /4/) является одновременно центром, ответственным за адсорбцию изученных селенидов на окисноплатиновом электроде.

Если роль заместителя R в адсорбционном поведении соединений типа I не является определяющей и его влияние на адсорбцию описывается лишь электронными эффектами (линейная зависимость $\delta E_{\text{адс}} - \sigma^+$), то в случае соединений типа II стерический эффект алкила R является доминирующим, а величины $\delta E_{\text{адс}}$ не описываются адекватно подходящими типами констант заместителей (σ^* , $-E_s$, $-R_s$, $-E_s^0$ и др.). Это указывает на наличие неучтенного параметра, характеризующего природу материала электрода в адсорбционном взаимодействии. Именно это, вероятно, предопределяет различную степень ингибирования процесса окисления изученных селенидов с увеличением размера алкила R на разных электродах (PtO_x , стеклоуглерод, PbO_2).

Рис. Типичные зависимости $E_{1/2}$ (1) и b (2) волн окисления алкилфенилселенидов от концентрации на окисноплатиновом электроде.



Л и т е р а т у р а

1. Каргин Ю.М., Латыпова В.З., Яковлева О.Г. // ЖОХ. 1980. Т. 50. С. 2777.
2. Каргин Ю.М., Латыпова В.З., Супырев А.В. // ЖОХ. 1982. Т. 52. С. 2623.
3. Майрановский С.Г. Двойной слой и его эффекты в полярографии. М.: Наука, 1971. 88 с.
4. Латыпова В.З., Каргин Ю.М., Жуйков В.В., ЧмUTOва Г.А., Лисицын Ю.А. // ЖОХ. 1985. Т. 55. С. 2050.
5. Латыпова В.З., Жуйков В.В., Каргин Ю.М., Постникова М.Д. Катаев Е.Г. // ЖОХ. 1986. Т. 56. С. 822.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ АДСОРБЦИИ АМИНОВ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

А.Н.Левичев

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт нефтяного машиностроения

Для понимания механизма адсорбции органических ПАВ на твердых электродах необходимо знать величины свободной энергии адсорбции. Однако, литературные данные о них часто различаются на целый порядок. Наиболее надежные величины, по-видимому, получены Бокрисом и Свинкельсом, изучившим адсорбцию дециламина на железе и ряде других металлов методом меченых атомов /1/. Величина свободной энергии составила около 7 ккал/моль, причем она практически не зависела от природы металла. Величина свободной энергии адсорбции октиламина, определенная Санджорджи и Пассероне методом изучения краевого угла смачивания, составляла 4-5 ккал/моль /2/.

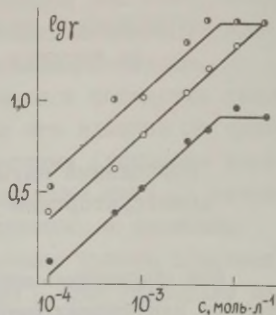
Основной трудностью при исследовании адсорбции аминов на железе и его сплавах из кислых сред является саморастворение адсорбента, что затрудняет использование традиционных методов изучения адсорбции и интерпретацию получаемых результатов. В то же время известно, что амины тормозят растворение железа в кислых средах, причем существует связь между заполнением поверхности θ и коэффициентом торможения коррозии γ . В случае блокировочного механизма торможения эта связь выражается простым соотношением $\gamma = I/(I - \theta)$ (1). Такой механизм торможения наблюдается в присутствии аминов при растворении железа и стали в кислотах, содержащих легко поляризуемые анионы, например, иода. Первичная адсорбция таких анионов нивелирует энергетическую неоднородность поверхности металла /3/. Поэтому в этих условиях вероятной формой описания адсорбции аминов является изотерма Ленгмюра $I/(I - \theta) = \sigma K_{\text{адс}}/\theta$ (2).

Нами изучено влияние втор-бутилоктиламина, трет-бутилоктиламина и диэтилоктиламина на растворение СтЗ в 1М растворе серной кислоты при 20°C в присутствии 0,005 М NaI . Определение скорости коррозии проводили гравиметрическим методом.

Результаты исследований представлены на рисунке. Как видно из этого рисунка, имеют место различия в величине ин-

Рис. Зависимость ингибирующих свойств производных октиламина от концентрации при коррозии стали в серной кислоте в присутствии иодидов:

- - трет-бутилоктиламин
- - втор-бутилоктиламин
- - диэтилоктиламин



гибирующего действия изученных соединений. Однако характер зависимости γ от концентрации c одинаков для всех соединений.

Аналитически имеющаяся зависимость может быть выражена уравнением $\lg \gamma = A \lg c + B$ (3). Впервые на существование такой зависимости ингибирующих свойств аминов от концентрации указал Райд /4/. Входящие в уравнение (3) константы очевидно отражают термодинамику взаимодействия амина с поверхностью металла и коррозионной средой. Комбинируя уравнения 1, 2 и 3, получаем: $\lg(cK_{\text{адс}}/\theta) = A \lg c + B$ (4), откуда

$$-\Delta G_{\text{адс}}^{\circ} = 2,303RT [B + \lg \theta - (1-A) \lg c]. \quad (5)$$

Полученные данные свидетельствуют, что в изученных условиях при определенной концентрации аминов происходит насыщение. Ранее было показано, что положение изломов на зависимости $\lg \gamma$ - c соответствует критической концентрации мицеллообразования (ККМ) /5/.

В нижеследующей таблице приведены результаты вычисления констант A и B , θ , ККМ и $-\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$.

Таблица

Термодинамические характеристики взаимодействия аминов с поверхностью стали в кислой среде

| Амин | B | A | ККМ, ммоль/л | $\theta_{\text{ККМ}}$ | $\theta_{0,001}$ | $-\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$ ккал/моль | $-\Delta G_{\text{ККМ}}$ | $-\Delta G_{0,001}$ |
|-------|------|-------|-----------------|-----------------------|------------------|---|--------------------------|---------------------|
| ДЭОА | 1,9 | 0,448 | 5,5 | 0,87 | 0,72 | 2,55 | 4,14 | 4,58 |
| ВВООА | 2,15 | 0,448 | 180 | 0,96 | 0,84 | 2,88 | 4,15 | 5,00 |
| ТВООА | 2,35 | 0,448 | 5,5 | 0,96 | 0,90 | 3,15 | 4,79 | 5,31 |

Вычитание из полученной величины $-DG_{\text{адс}}^0$ свободной энергии адсорбции на границе раздела раствор кислоты - воздух позволяет учесть сольватационные эффекты и оценить энергию воздействия амина с поверхностью корродирующего металла. Полученные данные показывают, что она должна быть близка к нулю, то есть адсорбция аминов осуществляется за счет исключительно сольватационных эффектов и какое-либо сильное взаимодействие с поверхностью металла отсутствует. Как видно из приводимых данных, величина В зависит от структуры амина. В то же время в изученных условиях константа А сохраняет постоянство и не зависит от структуры амина. Однако, как показало дополнительное изучение этого вопроса, константа А меняется при изменении металла, концентрации и типа агрессивной среды.

Анализ полученных зависимостей показывает, что при некоторой концентрации c_0 амины вызывают ускорение коррозионного процесса. Этот эффект действительно можно наблюдать при низких концентрациях аминов, но обычно он не обсуждается, так как природа его недостаточна ясна. Как следует из приводимых уравнений

$$-lg c_0 = B/A = lg(I/\theta_0 - I), \quad (6)$$

где θ_0 - некое равновесное минимальное заполнение, ниже которого адсорбция аминов вызывает ускорение растворения металла.

Следует отметить, что при выводе уравнения (5) вместо изотермы Ленгмюра можно использовать и другие изотермы адсорбции, если есть основания считать, что они лучше описывают адсорбционных процесс.

Л и т е р а т у р а

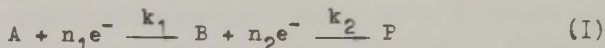
1. Bockris J.O.M., Swinkels D.A.J. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. P. 736.
2. Sangiorgi R., Passerone A., Zorenzelli V. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1851.
3. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии. Л.: Химия, 1986. 144 с.
4. Ride R.N. // J. Electrochem. Soc. 1956. V. 103. P. 98.
5. Fokin A.W., Pospelow M.W., Zewitschew A.N., Gus'kova O.W., Schebrekina S.W., Ignatow A.W. // Erweiterte Kurzfaassungen von VI Korrosionsschutztagung. Leipzig. 1982. Teil 1. S. 67.

ЗАВИСИМОСТЬ ПРЕДЕЛЬНОГО ТОКА ДИФФУЗИИ ОТ СКОРОСТИ ВРАЩЕНИЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ДВУХСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА

Т.И. Лежава, Н.Ш. Ананиашвили

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Полный предельный ток для двухстадийного процесса



складывается из токов отдельных стадий

$$I_D = I_{1D} + I_2. \quad (2)$$

I_{1D} является диффузионным предельным током для реакции $A + n_1 e^- \rightarrow B$ и равен

$$I_{1D} = n_1 S F D_A c_A / \delta_A, \quad (3)$$

где δ_A - толщина пограничного диффузионного слоя по частицам (A). Второй член уравнения (2) зависит от константы скорости второй стадии (k_2), величина которой вследствие необходимости реорганизации внутренней и внешней сфер интермедиата, в свою очередь, связана со стабильностью последнего в данной среде. Поэтому

$$I_2 = n_2 S F k_2 c_{B(s)}, \quad (4)$$

где $c_{B(s)}$ - поверхностная концентрация интермедиата. При высокой стабильности интермедиата (малом значении k_2) имеется возможность уноса частиц (B) в объем раствора, благодаря чему реальный предельный ток (I_D) становится меньше I_d . Разность $\Delta I = I_d - I_D = n_2 S F D_B c_{B(s)} / \delta_B$.

Следовательно, реальный предельный ток

$$I_D = I_d - n_2 S F D_B c_{B(s)} / \delta_B. \quad (6)$$

Учитывая баланс частиц при переносе полного числа электронов, можно написать

$$I_{1D}/n_1 = I_2/n_2 = I_d/(n_1 + n_2).$$

Откуда

$$I_d = \frac{n_1 + n_2}{n_1} I_{1D}, \quad (7)$$

а после учета (3)

$$I_d = (n_1 + n_2) S F D_A c_A / \delta_A. \quad (8)$$

Из (6) и (8) получаем

$$I_D = (n_1 + n_2) S F D_A c_A / \delta_A - n_2 S F D_B c_{B(s)} / \delta_B. \quad (9)$$

$c_B(s)$ определим из уравнения материального баланса по веществу (B)

$$D_A c_A / \delta_A = k_2 c_B(s) + D_B c_B(s) / \delta_B. \quad (10)$$

Приняв, что $\delta_A \approx \delta_B = \delta$, получаем

$$c_B(s) = D_A c_A / (k_2 \delta + D_B). \quad (11)$$

Подставив в уравнение (9) значение $c_B(s)$ из (11), получим

$$I_D = (n_1 + n_2) \frac{SFD_A c_A}{\delta} \left[1 - \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \frac{D_B}{k_2 \delta + D_B} \right], \quad (12)$$

где $\delta = 1,62 D_A^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$.

При условии $k_2 \delta \gg D_B$ уравнение (12) приближается к выражению для предельного тока диффузии с переносом полного числа электронов (8) с линейной зависимостью между I_D и $1/\delta$, а следовательно, и между I_D и $\omega^{1/2}$. При $k_2 \delta \ll D_B$

$$I_D = n_1 F D_A c_A / \delta,$$

что указывает на протекание только первой стадии реакции также с линейной зависимостью между I_D и $\omega^{1/2}$.

Как показывает анализ уравнения (12) в пределах $\delta = 0,015 + 5 \cdot 10^{-4}$ см, что соответствует изменению частоты вращения электрода от 1 до 10^3 об/с, линейная зависимость, проходящая через начало координат, соблюдается при $k_2 > 10^{-1}$ и $k_2 < 10^{-4}$ см/с с наклоном $(n_1 + n_2)/2$ и $n_1/2$, соответственно. При промежуточных значениях k_2 линейность нарушается и по мере изменения величины k_2 происходит переход кривой от одного предельного случая к другому.

Из уравнений (8) и (12) следует, что по разности $\Delta I = I_d - I_D$ можно вычислить константу скорости второй стадии электродной реакции. Решив это уравнение относительно k_2 , с учетом (8) получаем

$$k_2 = \frac{D_B}{\delta} \left(\frac{I_D - I_{1D}}{\Delta I} - 1 \right). \quad (13)$$

Воспользовавшись значением I_{1D} из уравнения (7), получаем

$$k_2 = \frac{D_B}{\delta} \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} I_d / \Delta I - 1 \right), \quad (14)$$

где $I_d n_2 / (n_1 + n_2)$ - доля тока, затрачиваемая на протекание второй стадии при переносе полного числа электронов.

Если ΔI стремится к $I_d n_2 / (n_1 + n_2)$, то $k_2 \rightarrow 0$, что указывает на протекание только первой стадии с переносом n_1 электронов. При $\Delta I \rightarrow 0$, $k_2 \rightarrow \infty$, что соответствует случаю, когда процесс протекает с переносом полного числа электронов.

Если известно значение D_B , то оценив значение I_d , по отклонению величины реального предельного тока от предельного диффузионного тока, соответствующего переносу полного числа электронов, можно определить k_2 . При отсутствии численных данных по D_B для константы скорости k_2 возможна только оценка по порядку. I_d можно оценить из уравнения (15), измерив ток на кольцевом электроде

$$I_R = \frac{n_1}{n_2} N(I_d - I_D) = \frac{n_1}{n_2} N \Delta I. \quad (15)$$

Уравнения (12) и (14) были проверены на примере электроосаждения меди из сульфатного раствора, в который для изменения стабильности интермедиата вводились различные количества моноэтаноламина (МЭА) или ацетонитрила.

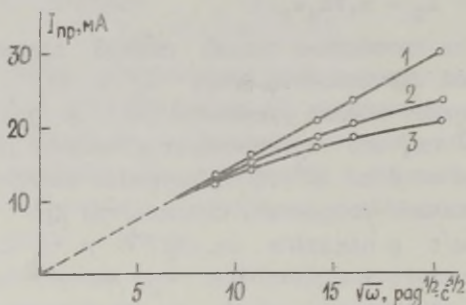


Рис. Зависимость $I_{пр}$ от $\omega^{1/2}$ в растворе $0,1 \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при значениях МЭА, М: 1 - 0; 2 - 1,67; 3 - 3,34.

Как и следовало ожидать, с увеличением степени отклонения реального предельного тока (I_D) от предельного тока, соответствующего полному числу переноса электронов (I_d), рассчитанные по уравнению (14) величины константы скорости второй стадии (k_2) уменьшаются: кривой 2 соответствует $k_2 = (0,45 \pm 0,095) \cdot 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, кривой 3 - $k_2 = (0,12 \pm 0,009) \cdot 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$.

Из рисунка видно, что в небольшом диапазоне изменения частоты вращения электрода кривая зависимости $I_{пр}$ от $\omega^{1/2}$ легко аппроксимируется прямой линией, не проходящей через начало координат, что при неучете стадийности процесса может привести к ошибочным заключениям.

СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ВЫСОКИХ АНОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ.

С.А.Лилин, А.Д.Бочаров, А.В.Балмасов,
А.В.Носков, Е.М.Румянцев

Институт химии неводных растворов АН СССР, г.Иваново

Структура межфазной границы металл-электролит оказывает существенное влияние на кинетику и механизм электродных реакций. При изучении этого факта наибольшее внимание, как правило, уделяется исследованиям строения двойного электрического слоя и адсорбции на инертных электродах (ртуть, благородные металлы). Однако, поведение используемых в реальных электрохимических системах металлов и сплавов намного сложнее, причем в ходе поляризации меняется не только структура приэлектродного слоя электролита, но и структура металла, непосредственно контактирующего с раствором электролита.

Ранее [1,2] нами с помощью метода фотоэлектрической поляризации доказано наличие на металлах при их высокоскоростном анодном растворении нестехиометрических полупроводниковых пленок. Они образуются в результате модифицирования воздушнооксидного слоя компонентами раствора электролита. Под модифицированием понимается изменение состава исходной пленки в результате хемосорбции ею компонентов раствора и образование поверхностных соединений, переходящих частично в раствор, а частично как электроактивных примесей внедряющихся вглубь пленки. Методом ЯМ-релаксации доказано, что при обработке, в частности никеля в водно-изо-пропанольных растворах хлорида натрия, состав образующихся комплексов соответствует формулам: $[Ni(H_2O)_4(i-PrOH)_2]^{2+}$ и $[Ni(H_2O)_3(i-PrOH)_3]^{2+}$. Факт внедрения (модифицирования) компонентов раствора электролита вглубь поверхностной пленки доказан с помощью оптической спектроскопии при послойном удалении (аргонная бомбардировка) пленок с никелевых образцов, обработанных в водно-спиртовых растворах хлорида натрия при различных концентрациях и зазорах между электродами. Опыты по анодному растворению проводились на установке с интенсивным протоком электролита между рабочими электродами, расстояние между ними из-

менялось от 0,2 до 1,5 мм. Установлено, что в каждом из последовательно удаляемых слоев пленки имеется значительное количество углерода (таблица). Это доказывает включение мо-

Таблица.

Содержание углерода (атомные %) в поверхностной пленке на никеле при его анодном растворении в зависимости от концентрации спирта в растворе электролита и величины межэлектродного зазора.

| Состав раствора электролита | Величина межэлектродного зазора (мм) | |
|---|--------------------------------------|-----|
| | 0,2 | 1,5 |
| 1,25 % NaCl + 10 % изо-пропилового спирта + вода | 72 | 54 |
| 1,25 % NaCl + 40 % изо-пропилового спирта + вода | 81 | 65 |

лекул спирта или их фрагментов в пленку при проведении процесса анодного высокоскоростного растворения никеля. Количество включенного в пленку спирта в большей степени зависит от величины межэлектродного зазора, чем от объемной концентрации спирта в растворе электролита. Необходимо отметить, что количество углерода в пленке резко увеличивается с уменьшением величины межэлектродного зазора. Включение больших количеств углерода в пленку должно приводить к изменению её физико-химических свойств, что доказано нами с помощью измерений величин электроемкости и проводимости межфазной границы на никеле при проведении процесса анодного растворения. В то же время, свойства поверхностных пленок оказывают определяющее влияние на такие параметры электрохимической обработки, как производительность, точность и качество обработки.

Л и т е р а т у р а.

1. Лилин С.А., Румянцев Е.М., Бочаров А.Д.// Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII. Тарту: Изд. ТГУ, 1985. С. 192.
2. Лилин С.А., Румянцев Е.М., Крестов Г.А. и др.// Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. С. 409.

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ И ИНГИБИРОВАНИЯ СПЛАВА АЛЮМИНИЯ С ГАЛЛИЕМ И ЦИНКОМ

В.Р.Лоодмаа, А.А.Тюйр

Тартуский государственный университет

Сплавы алюминия с галлием, цинком и рядом других легирующих металлов находят применение в качестве материала коррозионных протекторов и анода химических источников тока. Небольшие добавки названных металлов понижают склонность алюминия к пассивации и перемещают значение потенциала сплава к более отрицательным величинам. Наряду с этим, как правило, повышается скорость коррозии сплавов и изменяется значение отрицательного разностного эффекта. Более подходящими для практики являются часто не двухкомпонентные, а трехкомпонентные сплавы.

По литературным данным добавка галлия, индия или галлия дает коррозионноустойчивые сплавы с довольно отрицательными значениями потенциалов, однако отмечается сильная зависимость результатов опыта от предварительной подготовки поверхности электрода и условий опыта /1,2/. Добавка цинка смещает значения потенциала пробоя сплава в отрицательную сторону, коррозионная устойчивость сплава при этом сильно зависит от структуры сплава и количества цинка /3/.

В настоящей работе исследовались скорости коррозии сплава $Al + 0,1\% Ga + 1,5\% Zn$ как без поляризации (v_c), так и при анодной поляризации (v_1). Одновременно регистрировались значения соответствующих потенциалов E_c и E_1 . Растворы электролитов были в основном $\sim 3 M$ по хлорид-ионам. Такие растворы применяются в марганцево-цинковых и марганцево-алюминиевых элементах /4/.

Основные растворы электролитов были следующими

1. $15\% NH_4Cl + 5\% ZnCl_2$;
2. $3,8\% NH_4Cl + 4\% ZnCl_2 + 27\% CaCl_2$.

К этим растворам прибавляли ингибиторы: борную кислоту 2%, хромат аммония 1% и триэтаноламин (ТЭА) 0,5%. Названные ингибиторы оправдали себя ранее для ряда алюминиевых сплавов /5/. В ряде растворов вместо $ZnCl_2$ был взят $NaCl$.

Значения потенциалов неполяризованных электродов E_c были $-1,025 \pm 0,015 V$, относительно насыщенного каломельного

электрода, а скорости коррозии неполяризованных образцов (при 25°C) были в пределах $0,8 \cdot 10^{-5}$ до $5,6 \cdot 10^{-5}$ мг·см⁻²·час⁻¹.

Результаты опытов показывают, что по значениям E_0 и v_0 сплав алюминия с галлием и цинком похож на исследованные нами ранее сплавы с добавки Sn, Mg, Zn и Mn /5/. Коррозионная устойчивость сплава во всех исследуемых растворах была хорошей, что позволяет рекомендовать использование его в качестве материала протекторов.

Измерения при анодной поляризации, однако, указывают на высокое значение отрицательного разностного эффекта исследуемого сплава. Скорость коррозии сплава сильно возрастает с повышением плотности анодного тока и составляет при i_a 0,5; 1; 5 и 10 мА·см⁻², соответственно, в среднем $1,1 \cdot 10^{-2}$; $3,0 \cdot 10^{-2}$; $21 \cdot 10^{-2}$ и $44 \cdot 10^{-2}$ мг·см⁻²·час⁻¹. При плотности анодного тока 10 мА·см⁻² за счет коррозии 12-18 % массы электрода теряется. Снизить скорость коррозии аноднополяризованного электрода прибавлением в растворы ингибиторов и изменением состава растворов электролитов не удалось.

Трудности подавления скорости коррозии исследуемого материала при анодной поляризации, по-видимому, связаны с нахождением электрода в состоянии неполной пассивации. Значения потенциалов исследуемого сплава в использованных растворах при $i_a = 10$ мА·см⁻² были $-0,98$ + $-0,95$ В, что совпадает со значениями потенциалов неполной пассивации и питтинговой коррозии алюминия /6/. В этом состоянии новые питтинги не образуются, но имеющиеся продолжают углубляться.

Л и т е р а т у р а

1. Mihejlović A. // 32nd Meeting of ISE. Extended Abstracts. Dubrovnik, Sept. 1981. V. 2. S.I., P. 859.
2. Пуренович М.М., Деспич А.Р., Дражич Д.М. // Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 296.
3. Richter G., Kaesche H. // Werkstoffe und Korrosion. 1981. Bd 32. S. 174.
4. Belitskus D. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. P. 295.
5. Лоодмаа В.Р., Тийр А.А. Химические источники тока. Л.: Энергоатомиздат. 1983. С. 75.
6. Gimenez Ph., Remeau J.J., Raboul M.C. // Corrosion. 1981. V. 37. P. 673.

АДСОРБЦИЯ АНИОНОВ БРОМИДА НА ГРАНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА ВИСМУТА ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ

К.К.Луст, Э.Й.Луст, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

Настоящая работа является продолжением наших предыдущих систематических исследований /1,2/, посвященных изучению адсорбции анионов на гранях монокристалла висмута из водной среды. Целью работы было определение заряда специфической адсорбции и некоторых адсорбционных параметров анионов Br^- на различных гранях монокристалла висмута.

Адсорбция анионов Br^- была изучена из водных растворов с постоянной ионной силой $0,1\text{м М KBr} + 0,1(1-\text{м})\text{ М KF}$ (м — относительная доля поверхностно-активного иона Br^- в смеси) методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода E висмутового электрода при температуре 298 К и основной частоте переменного тока 210 Гц . Методика измерений, подготовка электродов и очистка реактивов описана ранее /1,2/.

Аналогично соответствующим C, E -кривым для системы $0,1\text{м М KBr} + 0,1(1-\text{м})\text{ М KCl}$, также и в присутствии анионов Br^- в растворе полную кривую емкости можно условно разделить на три части: а) начиная с потенциала расхождения емкостных кривых при $E > -1,05\text{ В}$ до области, где резко уменьшается подъем C, E -кривой; б) область E от $-0,5\text{ В}$ до $-0,2\text{ В}$, где наблюдаются высокие и острые максимумы на C, E -кривых. Между областями а и б в окрестности потенциалов нулевого заряда граней $E_{q=0}$ наблюдается переходный участок с наименьшей величиной подъема C, E -кривой. Можно предположить, что этим трем участкам C, E -кривой соответствуют различные адсорбционные состояния изучаемого аниона /2/. По сравнению с растворами KCl максимумы на C, E -кривых для растворов с добавками KBr являются более высокими и острыми и сдвинутыми на $\sim 70\text{--}150\text{ мВ}$ в направлении более отрицательных потенциалов. Задержки на C, E -кривых в присутствии анионов Br^- выражены более ярко, чем в случае адсорбции анионов Cl^- . Так как наиболее вероятной причиной резкого спада емкости при достижении определенных, достаточно положительных E является образование поверхностных галогенидов висмута /3/, то можно считать, что соответствующий бромид висмута образуется при более отрицательных потенциалах, чем хлорид висмута. В об-

ласти потенциалов максимумов появляется гистерезис на С,Е-кривой, и эти участки С,Е-кривых в дальнейших расчетах не использовались. Согласно данным потенциодинамических исследований, наиболее глубокие изменения в энергетическом состоянии адсорбирующегося иона происходят в области $E > -0,5$ В, что и является пределом исследования обратимых адсорбционных явлений.

Количественной обработкой по стандартной методике [4,5] экспериментальных С,Е-кривых были рассчитаны значения заряда специфически адсорбированных анионов брома q_1^- . Полученные значения q_1^- для анионов Br^- при различных q в зависимости от $\lg m$, а также q_1^- , q -зависимости при различных $\lg m$ представлены на рисунке.

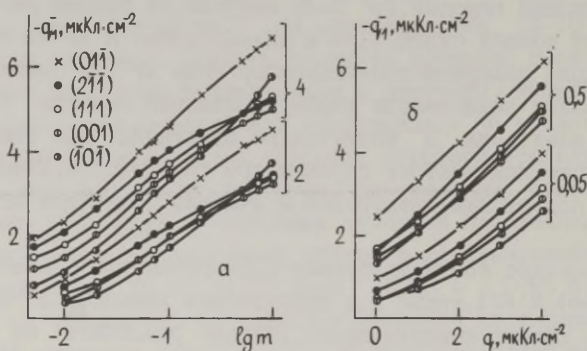


Рис. Зависимость заряда специфической адсорбции анионов Br^- q_1^- от $\lg m$ (а) и от q (б) для граней монокристалла висмута. Цифрами у кривых указан заряд электрода q в $\text{мКл} \cdot \text{см}^{-2}$ (а) и относительная концентрация m (б).

По сравнению с анионами Cl^- , адсорбция которых из водной среды на гранях монокристалла висмута является относительно слабой и не приводит к перезарядке поверхности, анионы Br^- проявляют заметную поверхностную активность и при $m \gg 0,1$ поверхность монокристаллических электродов из висмута перезарядается, т.е. $|q_1^-| > |q|$. Как и в случае адсорбции анионов Cl^- [1,2], адсорбционная активность анионов Br^- возрастает в ряду граней $(\bar{1}0\bar{1}) < (001) < (111) < (2\bar{1}\bar{1}) < (01\bar{1})$, т.е. по мере роста ретикулярной плотности граней. Интересно отметить, что если в случае адсорбции анионов Cl^- различия в величинах q_1^- для отдельных граней небольшие, и, например, при условиях $q = 4 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$ и $\lg m = -1,0$ и $\lg m = 0$ для граней $(01\bar{1})$ и $(\bar{1}0\bar{1})$ ве-

личина $\Delta q_1 = q_1(\text{OI}\bar{\text{I}}) - q_1(\bar{\text{I}}\text{OI})$ составляет лишь 0,5 и 0,7 мкКл.см⁻², соответственно, то в случае адсорбции анионов Br⁻ величины Δq_1 при этих же значениях q и lgm составляют 1,4 и 1,6 мкКл.см⁻², соответственно. Однако соотношение $\Delta q_1/q_1(\text{OI}\bar{\text{I}})$ практически не зависит от аниона и составляет для Cl⁻ 0,212, а для Br⁻ 0,219 при lgm=0 и q=4 мкКл.см⁻². Таким образом, в отличие от анионов Cl⁻, адсорбция аниона Br⁻ может служить удобным объектом для выяснения зависимости адекватной модели двойного слоя подходящей электрической переменной от кристаллографических и электронных характеристик различных граней /6,7/.

Найденные величины q_1 были сопоставлены с различными видоизменениями вириальной изотермы /6,7/. На проблемах выбора изотермы адсорбции анионов Br⁻, приводящих к перезарядке поверхности граней монокристалла висмута, мы остановимся более подробно в отдельной статье.

Таблица

Параметры адсорбции анионов Br⁻
на гранях монокристалла висмута

| Электрод | (T $\bar{\text{O}}\bar{\text{I}}$) | (OOI) | (III) | (2 $\bar{\text{I}}\bar{\text{I}}$) | (OI $\bar{\text{I}}$) |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------------------------------------|------------------------|
| $\ln \beta_{q=0}$ /4-6/ | 5,0 | 5,1 | 5,6 | 5,9 | 6,10 |
| $\ln \beta_{q=0}$ /7,8/ | 4,7 | 4,4 | 4,8 | 5,3 | 5,70 |
| B, нм ² /ион /7,8/ | 2,2 | 3,9 | 3,10 | 2,40 | 7,35 |

В данной таблице приводим лишь результаты соответствующих характеристик в виде основных адсорбционных параметров, где $\ln \beta_{q=0}$ — константа адсорбционного равновесия при q=0 и B — коэффициент отталкивания при q = 4 мкКл.см⁻², рассчитанные по стандартной методике /4,5/ с учетом эффекта втягивания противоионов /6/, а также по новой методике /7,8/, которая исключает в расчетах операцию графического дифференцирования, однако предполагает точное подчинение рассматриваемой системы выбранной изотерме адсорбции и модели плотного слоя.

Согласно данным таблицы, параметр $\ln \beta_{q=0}$ характеризующий взаимодействие ион-электрод, увеличивается в ряду граней ($\bar{\text{I}}\text{OI}$) < (OOI) < (III) < (2 $\bar{\text{I}}\bar{\text{I}}$) < (OI $\bar{\text{I}}$), а в случае одной конкретной грани в ряду анионов Cl⁻ < Br⁻ < I⁻, т.е. с уменьшением энергии гидратации анионов в ряду Cl⁻ > Br⁻ > I⁻. Увеличение

адсорбции галогенидов в приведенном ряду граней обусловлено в основном усилением адсорбционной связи ион-металл в последовательности граней $(\bar{1}0\bar{1}) \leq (001) < (111) < (2\bar{1}\bar{1}) < (01\bar{1})$, а также уменьшением гидрофильности поверхности в ряду граней $(001) > (\bar{1}0\bar{1}) > (111) > (2\bar{1}\bar{1}) > (01\bar{1})$. Интересно отметить, что если при адсорбции анионов Cl^- разницы в величинах $\ln \beta_{q=0}$ небольшие и, например, для граней $(2\bar{1}\bar{1})$ и $(\bar{1}0\bar{1})$ $\ln \beta_{q=0}$ составляет лишь 0,6 единиц $\ln \beta / 2$, то при адсорбции анионов Br^- величина $\ln \beta_{q=0}$ составляет 1,1 единиц $\ln \beta$. Следовательно, с ростом адсорбционной активности адсорбата увеличиваются различия в адсорбционной активности граней.

Коэффициент отталкивания B как при адсорбции анионов Br^- , так и при адсорбции анионов Cl^- и I^- /1,2/ возрастает в ряду граней $(01\bar{1}) \leq (\bar{1}0\bar{1}) < (2\bar{1}\bar{1}) < (111) < (001)$. Однако коэффициент B и остальные параметры плотного слоя существенно больше зависят от индекса грани монокристалла, чем величина $\ln \beta_{q=0}$. Этот результат указывает на то, что кристаллографические особенности поверхности значительно сильнее влияют на ориентацию и структуру поверхностного слоя молекул растворителя, чем на адсорбционную связь ион-металл.

Л и т е р а т у р а

1. Пальм У., Вяртню М., Салве М., Анни К., Юриадэ Э., Пярн-оя М., Луст К. // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1986. Вып. 757. С. 125.
2. Луст К.К., Луст Э.Й., Салве М.А., Пальм У.В. // Электрохимия (в печати).
3. Breger P. // Review of Polarography (Japan). 1961. V.9. P. 125.
4. Hurwitz H.D. // J. Electroanal. Chem. 1965. V. 10. P. 35.
5. Dutkiewicz E., Parsons R. // J. Electroanal. Chem. 1966. V. 11. P. 100.
6. Palm U., Väärtnõu M., Salve M. // J. Electroanal. Chem. 1978. V. 86. P. 35.
7. Damaskin B., Pankratova I., Palm U., Anni K., Väärtnõu M., Salve M. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 234. P. 31.
8. Вяртню М.Г., Пальм У.В. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 561.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ СОПОСТАВЛЕНИЕ ГРАНИЦ ИДЕАЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ВИСМУТОВОГО И СУРЬЯНОГО ЭЛЕКТРОДОВ

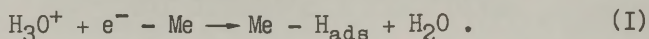
Э.Й.Луст, К.К.Луст, М.Э.Молдау, Р.Я.Пуллеритс, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

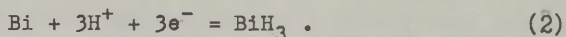
В последние годы особенно актуальным стало выяснение влияния электронных и кристаллографических характеристик на строение границы раздела электрода с раствором /1/. В этом направлении достигнут существенный успех на различных гранях монокристалла висмута, серебра, золота, меди, цинка, а также некоторых других металлов /1,2/. В связи с необходимостью проведения точных импедансных измерений при количественном изучении адсорбции ионов и нейтральных органических молекул на гранях монокристалла висмута и сурьмы как в области высокого отрицательного потенциала, так и положительного заряда поверхности φ нами было предпринято определение границ идеальной поляризуемости отдельных граней висмута и каплевидного сурьмяного электрода в водных растворах NaF , NaBF_4 , Na_2SO_4 , KF , K_2SO_4 , LiClO_4 , HClO_4 и H_2SO_4 . При проведении эксперимента особое внимание было обращено на очистку применяемых реактивов, а также вытеснение растворенного кислорода длительным продуванием исследуемого раствора газообразным водородом. Все соли марки "ос.ч." или "х.ч." были дважды перекристаллизованы из специально очищенной тридистиллированной воды /1,3/, затем прокалены при 900 К (Na_2SO_4 , KF , NaF , K_2SO_4) или 450 К (LiClO_4 , NaBF_4). HClO_4 и H_2SO_4 дважды перегонялись под пониженным давлением в атмосфере аргона высокой степени чистоты.

Потенциодинамические и импедансные измерения проводились на электрохимически полированных гранях (III), (001), ($\bar{1}0\bar{1}$), ($01\bar{1}$) и ($2\bar{1}\bar{1}$), а также на полученной скалыванием поверхности грани (III) монокристалла висмута. Результаты потенциодинамических измерений для электрополированных граней (001) и (III) приведены на рисунке, откуда видно, что в 0,1 М растворе HClO_4 (а также в 0,05 М H_2SO_4) плотность фарадеевского тока i не превышает $4-5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ в области $-0,1 < E < -0,7 \text{ В}$ относительно нас.к.э.) для грани (001) и при $E < -0,8 \text{ В}$ в случае грани (III) i экспоненциально возрастает с увеличением катодного потенциала электрода, что связано с процессом катодного выделения водорода, лимитирующей стадией

которого является присоединение электрона к иону гидроксония по схеме /I/



В интервале потенциалов $-1,02 \div -1,04$ В для грани (OOI) и $-1,08 \div -1,10$ В в случае грани (III) наблюдается резкое торможение процесса катодного выделения водорода, связанное с образованием висмутина на поверхности граней по схеме /4/



При потенциалах $-0,12 \div -0,10$ В для грани (III) и $-0,06 \div -0,04$ В в случае грани (OOI) суммарный ток проходит через нуль и начинается растворение висмута, по суммарной схеме /4/

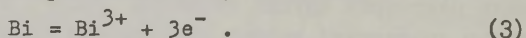
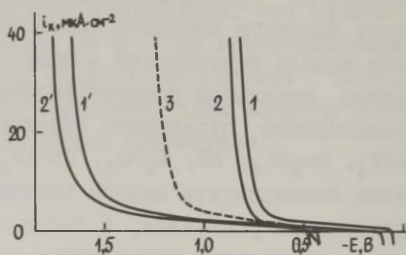


Рис. Потенциодинамические кривые, снятые со скоростью развертки $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в $0,1 \text{ М}$ растворе HClO_4 (1, 2) и в $0,05 \text{ М}$ растворе K_2SO_4 (1', 2', 3) для сурьмяного электрода (3) и для граней (OOI) (1, 1') и (III) (2, 2') монокристалла висмута.

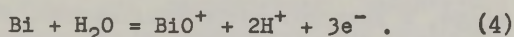


Согласно экспериментальным данным, величина стационарного потенциала и начало интенсивного выделения водорода, а также потенциал образования висмутина зависят от индекса грани и для граней (OOI), ($\bar{1}0\bar{1}$), ($01\bar{1}$) и ($2\bar{1}\bar{1}$) сдвинуты на $0,06-0,08$ В в направлении более положительных потенциалов, чем у грани (III). Интересно отметить, что и потенциалы нулевого заряда $E_{q=0}$ граней (OOI), ($\bar{1}0\bar{1}$), ($01\bar{1}$) и ($2\bar{1}\bar{1}$) сдвинуты на $0,06-0,08$ В в направлении более положительных потенциалов, чем $E_{q=0}$ грани (III), что, по всей вероятности, связано с тем, что грани (OOI), ($\bar{1}0\bar{1}$) и ($01\bar{1}$) имеют совершенно иные электронные характеристики, чем грань (III), т.е. у поверхностных атомов граней (OOI), ($\bar{1}0\bar{1}$), ($01\bar{1}$) и ($2\bar{1}\bar{1}$) существуют ненасыщенные ковалентные связи с электронной конфигурацией s^2p^3 , а у поверхностных атомов грани (III) все ковалентные связи химически насыщены (электронная конфигурация sp^3d^2) /I/.

Согласно данным импедансных измерений, величина относи-

тельной емкости $\{v = C(v=110 \text{ Гц})/C(v=1100 \text{ Гц})$ в интервале $E = -0,05 \div -0,8 \text{ В}$ в $1,0 \text{ М}$ растворе HClO_4 , а также в $0,05 \text{ М}$ H_2SO_4 не превышает 5–8 %, а при $E < -0,8 \text{ В}$ и $E > -0,05 \text{ В}$ наблюдается заметная зависимость C от v . На основе полученных результатов можно заключить, что в водных растворах HClO_4 и H_2SO_4 грани монокристалла висмута обладают близкими к идеальной поляризуемости свойствами в интервале E от $-0,05$ до $-0,8 \text{ В}$.

В растворах NaF , Na_2SO_4 , KF и LiClO_4 резкое возрастание плотности тока и коэффициента дисперсии емкости имеет место при $E < -1,5 \div -1,7 \text{ В}$. Можно считать, что это связано с внедрением щелочного металла в материал электрода, а также протеканием реакции выделения водорода. В области $\eta > 0$ в растворах NaF , KF и Na_2SO_4 резкое возрастание коэффициента емкости имеет место при $E > -0,4 \text{ В}$, что связано с начинающимся окислением висмута по реакции /4/



В растворах LiClO_4 и NaBF_4 поведение граней монокристалла висмута остается близким к идеальной поляризуемости почти до $E \sim -0,1 \text{ В}$, что связано с подкислением приэлектродного слоя электролита по реакции (4).

Экспериментальные электрохимические исследования на гранях монокристалла сурьмы являются очень интересными и целесообразными именно потому, что, исходя из слабо искаженной простой кубической структуры или ромбоэдрической структуры монокристалла Sb и Bi , анизотропия электронных свойств граней $(00\bar{1})$, $(10\bar{1})$ и $(01\bar{1})$ и грани (111) монокристалла Sb должна проявляться значительно отчетливее, чем в случае граней монокристалла висмута. Кроме того, прочность межслоевых связей уменьшается при переходе от Bi к Sb , вследствие чего полупроводниковые свойства (анизотропия полупроводниковых свойств граней) выражены значительно сильнее, чем в случае Bi . Этот результат подтверждается соответствующими экспериментальными η , E - и C_H , η -зависимостями для каплевидного висмутового и сурьмяного электродов /1,3,5/. Однако, согласно потенциодинамическим и импедансным измерениям, область идеальной поляризуемости сурьмяного электрода значительно уже, чем для висмутового электрода. Этот результат согласуется с общей тенденцией расширения области идеальной поляризуемости с увеличением металлического характера элемента, наблюдающейся при возрастании атомного номера элемента в пределах одной группы (IV , IIV , IIIA и др.). Как видно из приведенного рисунка, в $0,05 \text{ М}$ рас-

творе K_2SO_4 на i, E -кривой можно выделить лишь диапазон потенциалов $-0,6 \div -0,1$ В, где возможно пренебречь токами электрохимических процессов. При $E > -0,5$ В наблюдается резкое возрастание анодного тока (окисление поверхности Sb), а в области $E < -1,1 \div -1,2$ В включается образование стибина SbH_3 и внедрение катиона щелочного металла в электрод. Путем варьирования pH среды можно эти пределы несколько расширить, но не существенно. Все эти результаты показывают, что определение основных двойнослойных характеристик, в том числе и истинного значения $E_{q=0}$ и $C_{H,q=0}$ на сурьмяном электроде сильно затруднено, однако в области E от $-0,4$ до $-1,2$ В все же можно провести ряд двойнослойных и адсорбционных измерений, позволяющих судить о влиянии кристаллографии поверхности Sb на его определенные электрохимические свойства. Во-первых, это адсорбция таких анионов, как Cl^- , Br^- , I^- и SCN^- , а, возможно, и катионов тетрабутиламмония. Изучить можно также адсорбцию некоторых органических молекул, особенно образующих двумерные конденсированные пленки (типа камфары и др.). И наконец, сурьма как электродный металл может привести к весьма интересным результатам при изучении ее геометрических (дискретная трансляционная инвариантность плоскости раздела грань Sb /раствор электролита) и электронокристаллографических характеристик импедансно-эллипсометрическим методом. При этом, как и в случае Bi -электродов, необходимо обращать внимание на анодные процессы ($E > -0,4 \div -0,5$ В), поскольку образованные при этих потенциалах поверхностные соединения могут играть существенное значение с точки зрения технических приложений. Как показали наши первоначальные опыты на обоих электродах, особенно сложной и богатой различными поверхностными соединениями является область анодных потенциалов $E > -0,3 \div -0,4$ В.

Л и т е р а т у р а

1. Пальм У. // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1986. Вып. 757. С. 3.
2. Hamelin A., Vitanov T., Sevastyanov E., Попов А. // J. Electroanal. Chem. 1983. V. 145. P. 225.
3. Сальве М., Пальм У. // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1974. Вып. 332. С. 71.
4. Pourbaix M. Atlas d'equilibres electrochimique. Paris. 1963.
5. Паст В., Пуллеритс Р., Молдау М. // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1986. Вып. 757. С. 140.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПОЛЯ ЭЛЕКТРОДА НА ПРОТОНОДОНОРНУЮ АКТИВНОСТЬ ВОДЫ В ПРИЭЛЕКТРОДНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

С.Г.Майрановский

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского АН СССР

Непосредственно вблизи поверхности электрода – у внешней плоскости Гельмгольца – происходит резкое падение потенциала, что обуславливает очень высокую напряженность электрического поля (до десяти миллионов вольт на сантиметр). При столь высоких напряженностях поля наблюдается изменение состояния и реакционной способности вещества (см., например, обзор /1/). В частности, при этом происходит резкое изменение свойств воды как растворителя: значительно уменьшается ее диэлектрическая проницаемость, что способствует образованию ионных пар в двойном электрическом слое, влияющих на кинетику химических поверхностных реакций /2/, а также существенно повышается протонодонорная активность воды /3/ вследствие проявления 2-го эффекта Вина.

В качестве меры протонодонорной активности воды можно принять ее кажущуюся (экспериментальную) величину pK_A^{so} (т.е. величину pK_A воды у внешней плоскости Гельмгольца), которую можно приближенно оценить с использованием соотношения Бренстеда, если известны частные константы скорости поверхностной протонизации того или иного вещества под действием различных доноров протонов и величины pK_A^{so} этих доноров. Такие данные имеются для поверхностной протонизации пахикарпина /4/, лупинина /5/, 9-аминодигидроакридина и 9-метиламинодигидроакридина /6/, а также метабисахарина /7/.

Протонизация пахикарпина и лупинина изучена в боратных буферных растворах; получены /4,5/ значения частных констант скорости поверхностной протонизации под действием ионов гидроксония, воды и борной кислоты (K_{H^+} , K_{H_2O} и K_{BK}), а также оценены величины pK_A^{so} борной кислоты в условиях протонизации пахикарпина и лупинина. Считая, что поле не влияет на pK_A^{so} гидроксония – как очень сильной положительно заряженной кислоты, были построены бренстедовские зависимости lgK_i от pK_A^{so} (по двум имеющимся точкам для lgK_{H^+} и lgK_{BK}) и пересечение отвечающих им прямых с прямой, па-

параллельной оси абсцисс и отвечающей $\lg K_{H_2O}$, оценены значения pK_A^{so} воды в условиях протонизации пахикарпина ($pK_A \approx 13,0$ при $E = -1,94$ В нас.к.э.) и лупинина ($pK_A^{so} \approx 9,5$ при $E = -1,84$ В). В отсутствие поля (т.е. в объеме раствора) pK_A^0 воды составляет 15,75. Таким образом, для протонизации большей (по геометрическим размерам) молекулы пахикарпина и при несколько менее отрицательных потенциалах изменение pK_A^{so} ($\sim 3,75$) заметно меньше, чем в случае протонизации лупинина ($\sim 6,2$).

Для протонизации обоих 9-замещенных акридинов в ацетатных буферных растворах pK_A^{so} воды, оцененные таким же образом, оказались близки к 8,0 при $E = -1,56$ В /6/, т.е. изменение pK_A^{so} воды в этом случае составляет $\sim 7,75$. Столь большая величина ΔpK_A^{so} воды объясняется, по-видимому, плоской структурой аминокридинов и приближением азота гетероцикла к поверхности электрода. Наоборот, для дианионов метабисахарина, центры протонизации которых (анионные группы) удалены от поверхности электрода, pK_A^{so} воды оказалась близка к 11,5 при $-1,20$ В, т.е. изменение pK_A^{so} сравнительно мало ($\sim 4,2$ при относительно невысоком отрицательном потенциале).

Л и т е р а т у р а

1. Майрановский С.Г. // Влияние поля электрода на состояние и реакционную способность частиц в приэлектродном пространстве. В сб.: Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М.: Наука. 1985. С. 5.
2. Майрановский С.Г., Крюкова Г.Г., Козлова О.С. // Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 1542.
3. Арзуманянц Э.А., Гуревич Ю.А. и др. // Докл. АН СССР, 1986. Т. 287. С. 1407.
4. Майрановский С.Г., Бишимбаева Г.К., Однорал Л.В., Лошкарёв Ю.М. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 216.
5. Майрановский С.Г., Сеилова К.С., Глубоковская Т.В., Лошкарёв Ю.М. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 981.
6. Майрановский С.Г., Слюсарь С.Н., Везуглый В.Д. // Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 466.
7. Майрановский С.Г., Крюкова Г.Г., Козлова О.С., Москвичев Ю.А. // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 643.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕМКОСТИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ
И КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АНОДНЫХ РЕАКЦИЙ В
СИСТЕМЕ $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ МЕТОДАМИ ФАРАДЕЕВСКОГО
ИМПЕДАНСА И ОДИНОЧНЫХ ИМПУЛЬСОВ ТОКА

Н.Д.Мальцева, В.А.Макаров, О.Г.Козинцев

Воронежский политехнический институт

Импеданс медного электрода в стационарном состоянии и при снятии поляризационных кривых в растворах, содержащих от 0,1 до 2 г-экв/л анионов сульфата, с рН 1-4 измеряли мостом переменного тока Р-568, в состав которого входили генератор ГЗ-56/1 и милливольтметр ВЗ-39, в диапазоне частот 0,2+200 кГц. Обработку полученных данных проводили графо-аналитическим методом с помощью вычислительного комплекса, собранного на базе "Электроники-60". Для измерения кинетических параметров электрохимических реакций одиночными импульсами тока была разработана автоматизированная система, приведенная на рис.

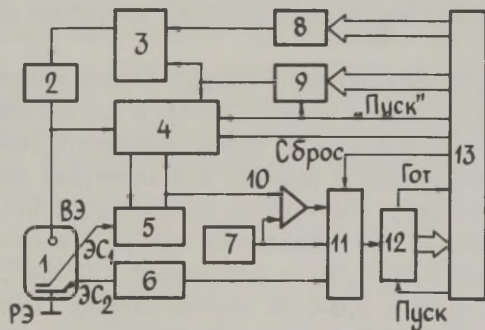


Рис. Автоматизированная система измерения.

1 - электрохимическая ячейка, 2 - преобразователь "напряжение-ток", 3 - аналоговый ключ, 4 - фиксатор, 5 - устройство выборки-хранения, 6 - буферный усилитель, 7 - источник опорного напряжения, 8 - цифроаналоговый преобразователь, 9 - управляемый генератор, 10 - дифференциальный усилитель, 11 - аналоговый компаратор, 12 - аналого-цифровой преобразователь, 13 - ЭВМ.

Принцип работы автоматизированной системы основан на поляризации рабочего электрода РЭ импульсами тока, амплитуда, длительность и частота следования которых задается в диалоговом режиме работы исследования с ЭВМ. Отклик электрохимической системы на импульс тока фиксируется, а затем измеряется многоканальным АЦП по программе, записанной в ППЗУ. ЭВМ осуществляет ввод и обработку данных измерений. Обработанную информацию можно выводить или на экран дисплея, или на АЦПУ.

Анализ полученных данных показал, что емкость двойного электрического слоя (д.э.с.) на медном электроде в растворах сульфатов с рН 1,2 с ростом потенциала увеличивается во всем интервале исследуемых потенциалов, а в растворах с рН 3,4 емкость д.э.с. при небольшой поляризации анода возрастает, а затем резко падает. Увеличение концентрации сульфата в растворе независимо от рН приводит к росту емкости д.э.с. Влияние рН на величину емкости д.э.с. на медном электроде неоднозначно. Изменение рН от 1 до 2 практически не влияет на емкость д.э.с., а дальнейшее снижение кислотности среды способствует уменьшению его емкости. Изменяющаяся с ростом концентрации сульфата при постоянном потенциале емкость д.э.с. дает основание предположить, что на медном электроде имеет место специфическая адсорбция анионов сульфата.

Найденные для первой и второй стадий ионизаций медного электрода токи обмена зависят от рН и концентрации сульфата. Расчет координационных чисел комплексов (кчк), участвующих непосредственно в реакции ионизации, дал следующие значения. По сульфату в интервале концентраций 0,1 + 0,5 минимальные значения кчк наблюдались при рН 4 и составляли для первой стадии 0,52–0,54, а для второй – 0,58–0,60, а при рН 1 – 0,73–0,78 и 0,8–0,83 соответственно. При 0,5 г-экв/л кчк независимо от рН для первой и второй стадий ионизации равно 1. По гидроксиду кчк, участвующих в ионизации меди, для обеих стадий одинаково. Максимальное значение наблюдается при рН 1 концентрации сульфата 0,1 г-экв/л и составляет 0,44–0,47, а минимальные при рН 4 и концентрации 2 г-экв/л 0,31–0,33. Рассчитаны коэффициенты диффузии и CuSO_4 . Их значения 4,8–7,05·10⁻⁶ см²/с.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ВИСМУТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Г.Н.Мансуров, А.С.Блувштейн, Н.В.Сырчина

Московский областной педагогический институт
им. Н.К.Крупской

Изучение эффекта поля на границе тонкая пленка Вi – электролит позволило установить природу поверхностной проводимости пленок Вi в зависимости от электродного потенциала, а также тот факт, что изменение поверхностной проводимости при адсорбции ионов однозначно обусловлено изменением свободного заряда тонкопленочного Вi-электрода /1/. Кроме того, при изучении внешнего фотоэффекта обнаружено проявление размерного квантования в системе пленка Вi-электролит /2/. В связи с вышеизложенным представляет интерес установить размерную зависимость адсорбционных характеристик тонкопленочных Вi-электродов.

Пленки Вi (15–200 нм) получали вакуумным испарением висмута марки Ви 0000 на подложки слюды. Методика измерения поверхностной проводимости ($\Delta G, E$ -кривых) описана в /3/.

Согласно /2/, в области отрицательных зарядов при достаточном отклонении от потенциала нулевого заряда Вi-электрода, $\Delta G, E$ -кривые в растворе поверхностно-неактивного электролита линейны. Угловой коэффициент наклона $\Delta G, E$ -кривой тонкопленочных Вi-электродов в 0,5 М Na_2SO_4 в области потенциалов $-1,2 \pm -1,0$ В (нас.к.э.) снижается в 3 раза при уменьшении толщины от 80 до 10 нм. Этот результат согласуется с измерениями дифференциальной емкости C_d пленок Вi /2/, так как из соотношения для подвижности эффекта поля $\mu_{\text{ЭП}}$ /4/ следует

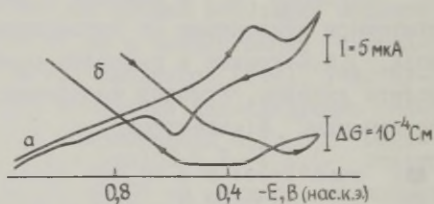
$$\frac{d(\Delta G)}{dE} = C_d \mu_{\text{ЭП}}.$$

При подстановке значений C_d из /2/ установлено, что $\mu_{\text{ЭП}}$ возрастает по абсолютной величине в 4 раза при уменьшении толщины от 80 до 20 нм.

В работе /5/ по синхронному импедансу и эллипсометрическому изучению отдельных граней монокристаллического Вi обнаружили начинающуюся связанную с поверхностью слабую адсорбцию кислорода при потенциале $-0,6$ В (нас.к.э.) и обра-

зование утолщающегося во времени слоя оксида при потенциалах более $-0,2$ В. Согласно нашим измерениям при хемосорбции кислорода на тонкопленочных Вi-электродах отмечается двойной пик на анодных I,Е-кривых и "ступенька" на ΔG ,Е-кривых в области потенциалов $-0,5 \div -0,2$ В. Количество электричества, израсходованное на хемосорбцию кислорода, составляет $200-300$ мкКл/см видимой поверхности электрода. Влияние $O_{адс}$ на поверхностную проводимость (наличие "ступеньки" на ΔG ,Е-кривой) (рис.) может быть связано с возникновением поверхностных состояний, захватывающих электроны из валентной зоны и увеличивающих концентрацию дырок в поверхностном слое пленки. Потенциал минимума ΔG ,Е-кривых в присутствии ионов Cl^- , Br^- , I^- на фоне $0,5$ М Na_2SO_4 сдвигается в катодную сторону, что связано со специфической адсорбцией этих анионов на Вi. Установлена размерная зависимость сдвига ΔG ,Е-кривой при изменении концентрации поверхностно-активных анионов. Полученные нами кривые в растворе NaF отличаются от приведенных в /1/ тем, что потенциал минимума ΔG ,Е-кривых тонкопленочных Вi-электродов находится на $0,40-0,45$ В положительнее потенциала нулевого заряда массивного Вi-электрода. Следует отметить, что потенциал минимума ΔG ,Е-кривых зависит от степени окисленности поверхности, т.е. от режима предварительной обработки.

Рис. I,Е- (а) и ΔG ,Е-кривые (б) пленки Вi толщиной 70 нм в $0,2$ М Na_2SO_4 . Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.



Л и т е р а т у р а

1. Зайденберг А.З., Блувштейн А.С., Мансуров Г.Н., Скундин А.М., Бродский А.М., Петрий О.А. // ДАН СССР. 1986. Т. 290. С. 643.
2. Skundin A.M., Zeidenberg A.Z., Brodsky A.M., Bagotzky V.S. // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 196. P. 157.
3. Демьяновский О.Б., Мансуров Г.Н., Петрий О.А. // Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 1718.
4. Garret C.G.B., Brattain W.H. // Phys. Rev. 1955. V. 99. P. 376.
5. Пальм У.В. // Уч. зап. Тарт. ун-та. 1986. Вып. 757. С. 3.

РОЛЬ АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КОРРОЗИИ И
НАВОДОРОЖИВАНИИ ЖЕЛЕЗА В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ
И В ПРИСУТСТВИИ ПРОТОНСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

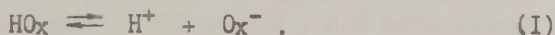
А.И.Маршаков, А.П.Назаров, А.П.Лисовский, Ю.Н.Михайловский

Институт физической химии АН СССР

В работах /1,2/ было показано, что растворение Fe в кислых средах ускоряется в присутствии кислородсодержащих окислителей (Ох). Интерпретация этого явления как взаимодействия металла с OH^- ионами, образующимися при восстановлении Ох, привела к представлениям о пространственно-энергетическом разделении зон катодных и анодных реакций при коррозии железа /2/. Предполагается, что анодный акт ионизации Fe протекает с участием ионов OH^- , хемосорбированных на поверхности металла, а восстановление Ох идет с поглощением ионов H_3O^+ , адсорбированных на внешней плоскости Гельмгольца двойного электрического слоя. Очевидно, существуют энергетические затруднения, мешающие ионам H_3O^+ приблизиться к поверхности металла и вступить в реакцию с хемосорбированными OH^- ионами.

Для подтверждения предложенной гипотезы было изучено влияние окислителя и комплексообразующих лигандов на скорость проникновения ($I_{\text{пр}}$) водорода в металл. Показано, что величина $I_{\text{пр}}$ зависит от концентрации Ох, pH раствора и константы диссоциации (pK_a) соответствующей оксокислоты HOx . Если $\text{pH} > \text{pK}_a$, т.е. Ох существует в растворе в виде оксоанионов, то $I_{\text{пр}}$ монотонно уменьшается с ростом содержания Ох в растворе. Установлено, что эффект уменьшения $I_{\text{пр}}$ связан с увеличением pH приэлектродного слоя электролита. Теоретически рассчитаны и экспериментально определены значения критических концентраций Ох, при которых происходит резкое увеличение приэлектродного pH, и наводороживание металла полностью подавляется.

В случае, если Ох находится в растворе в форме недиссоциированных молекул HOx ($\text{pH} < \text{pK}_a$), $I_{\text{пр}}$ возрастает при концентрациях Ох меньше критического значения. Наблюдаемое явление связано с диссоциативной адсорбцией HOx на поверхности железа



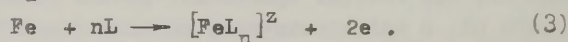
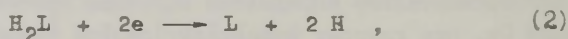
Предполагается, что ионы H^+ , образующиеся в реакции (I), находятся на внутренней поверхности Гельмгольца, а восстано-

ление Ox^- протекает с участием ионов H_3O^+ , адсорбированных на внешней поверхности Гельмгольца. Следовательно, суммарный процесс восстановления HOx происходит с выделением более реакционноспособных ионов водорода и с поглощением менее реакционноспособных ионов H_3O^+ , что вызывает увеличение $I_{\text{пр}}$ в присутствии HOx . Полученные результаты свидетельствуют о различных степенях приближения частиц, участвующих в электродных реакциях, к поверхности железа.

На скорость наводороживания Fe оказывают влияние также протонсодержащие лиганды HL , образующие устойчивые соединения как с ионами H^+ , так и с ионами растворяющегося металла. В качестве лигандов HL были взяты α, α' -дипиридил и щавелевая кислота, имеющие устойчивые комплексы с ионами Fe^{2+} : $[\text{Fe}(\alpha, \alpha'\text{-Dip})_3]^{2+}$ ($\text{pK}_{\text{нест}}=21,3$), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ ($\text{pK}_{\text{нест}}=5,22$) и с ионами H^+ : $[\alpha, \alpha'\text{-Dip H}_2]^{2+}$ ($\text{pK}_{a1}=4,44$, $\text{pK}_{a2}=11$), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{pK}_{a1}=1,25$, $\text{pK}_{a2}=4,29$).

Изучение катодных процессов с участием $\alpha, \alpha'\text{-Dip}$ в растворе 1 M SO_4^{2-} $\text{pH } 0,5 + 2,0$ показало, что протоны, входящие в состав катионов дипиридила, восстанавливаются при более анодных потенциалах, чем ионы H_3O^+ , что указывает на возможную хемосорбцию лиганда. Зависимость $I_{\text{пр}}$ от потенциала имеет два максимума, отвечающих восстановлению $[\alpha, \alpha'\text{-Dip H}_2]^{2+}$ и H_3O^+ , причем дипиридил вызывает увеличение $I_{\text{пр}}$ относительно фонового электролита; это свидетельствует о том, что хемосорбция лиганда протекает с диссоциацией катионов дипиридила. Аналогичные результаты были получены в растворах щавелевой кислоты.

Сопоставление скоростей растворения железа и токов проникирования водорода в металл при различных концентрациях комплексобразователя дало основание предполагать преимущественное протекание процессов (2) и (3):



Л и т е р а т у р а

1. Михайловский Ю.Н., Попова В.М., Лукина Н.Б. // Защита металлов. 1982. Т. 18. С. 701.
2. Михайловский Ю.Н., Лукина Н.Б. // Защита металлов. 1986. Т. 22. С. 692.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ О ЕМКОСТИ ДВОЙНОГО СЛОЯ
ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ОСОБЕННОСТЕЙ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРО-
ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ НА ТВЕРДОМ МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А.Ж.Медведев, А.И.Маслий

Институт химии твердого тела и переработки ми-
нерального сырья СО АН СССР

В отличие от амальгамы при разряде ионов меди из сульфатного электролита на твердом медном электроде наблюдаются заниженные значения плотности тока при небольших (менее 50 мВ) катодных перенапряжениях. В характеристических для 2-х стадийного механизма разряда Cu^{2+} (с лимитирующей стадией приема первого электрона) координатах это проявляется в виде "провала" тока вблизи равновесного потенциала. Наиболее вероятные причины этих отклонений связывают либо с проявлением кристаллизационных затруднений /1/, либо с дополнительными осложнениями процесса электроосаждения на твердой подложке, например, в результате развития поверхности /2/. Тот факт, что отклонения подобного рода наблюдаются и для свежееобновленной путем механического среза поверхности твердого медного электрода, на которой трудно ожидать недостатка мест роста из-за высокой плотности дефектов /3/, делает вторую гипотезу более вероятной. Проверка ее применимости и является целью настоящего сообщения.

В качестве меры величины истинной поверхности медного электрода принята величина емкости двойного слоя, а точнее — ее изменение по сравнению с C_d при равновесном потенциале. Для определения C_d совместно с другими кинетическими параметрами использовались методы быстрой регистрации частотной зависимости составляющих импеданса /4/, а также токи при фиксированном времени "жизни" поверхности электрода, полученные из потенциостатических кривых включения. Количественная обработка импедансных кривых проводилась в соответствии с эквивалентной схемой простой стадийной модели /5/ при дополнительном учете емкости двойного слоя и омического сопротивления раствора. Возможность применения такой эквивалентной схемы обоснована в /6/.

Основные результаты проверки гипотезы развития поверхности медного электрода при его поляризации сводятся к следующему. В кислом сульфатном электролите, специально очищенном от ионов хлора, зависимости тока от перенапряжения в характеристических координатах имеют излом в области равновесного потенциала /6/. Форма частотных зависимостей импеданса, а также зависимость параметров от перенапряжения, тем не менее, качественно согласуются с простой стадийной моделью. Емкость двойного слоя минимальна при равновесном потенциале (22 мкФ/см^2) и заметно возрастает как при катодной, так и при анодной поляризации. Такой характер изменения емкости трудно объяснить адсорбционными явлениями, например, адсорбцией ионов HSCl_4^- . Хотя по данным /7/ ион HSO_4^- адсорбируется на меди в данной области потенциалов, зависимость его адсорбции от потенциала монотонна и не имеет аномалий вблизи равновесного потенциала. Поэтому можно предположить, что наблюдаемое изменение C отражает увеличение свежееобновленной поверхности электрода в результате его растворения при анодной поляризации и роста шероховатости осадка при катодной поляризации.

Используя величину C_d в качестве меры истинной поверхности электрода, можно скорректировать экспериментальные значения тока, приведя их к величине поверхности при равновесном потенциале. Такая процедура позволяет практически полностью устранить аномалии на поляризационной кривой как в катодной, так и в анодной области поляризации. Все значения тока в характеристических координатах укладываются на единую прямую, отвечающую теоретической зависимости для простой стадийной модели /8/.

Другим вариантом, подтверждающим важность учета изменения поверхности твердого электрода при проведении кинетического анализа, являются измерения в хлорсодержащих сульфатных растворах. Известно, что даже без коррекции зависимость константы Варбурга для Cu^+ от катодного перенапряжения в этих растворах гораздо лучше соответствует теоретическому наклону (уравнение Нернста), чем для растворов, не содержащих ионов хлора /9/. Аналогичный описанному выше анализ частотных зависимостей импеданса /10/ обнаруживает в этом случае иную зависимость емкости двойного слоя от перенапряжения. Величина C_d минимальна при равновесии и при анодной поляризации растет практически так же, как и в растворах без Cl^- . Однако

при катодной поляризации заметного увеличения S_d не наблюдается, возможно, из-за сглаживающего воздействия невысоких концентраций ионов хлора /II/. В результате коррекция поляризационной кривой на изменение величины поверхности электрода мало изменяет катодную ветвь и более заметно — анодную. В результате и в данном случае форма скорректированной зависимости тока от перенапряжения в характеристических координатах отвечает теоретической прямой. Наряду с выравниванием поверхности ионы хлора заметно ускоряют разряд Cu^{2+} , одновременно увеличивая ток обмена лимитирующей стадии и катодный коэффициент переноса.

Л и т е р а т у р а

- I. Mattsson E., Bockris J.O'M. // Trans. Faraday Soc. 1958. V. 55. P. 1586.
2. Jenkins L.H., Durham R.B. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. P. 1506.
3. Толочко Б.П. Диссертация канд. хим. наук. Новосибирск. 1986 г.
4. Новицкий С.П., Маслий А.И. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1986. Вып. 6. С. 98.
5. Маслий А.И., Пирогов Б.Я., Медведев А.И. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 164.
6. Медведев А.И., Маслий А.И., Пирогов Б.Я. // Изв. СО АН СССР Сер. хим. наук. 1986. Вып. 6. С. 70.
7. Horanyi G., Rizmayev E.M., Joo P. // J. Electroanal. Chem. 1983. V. 154. P. 281.
8. Городецкий В.В., Лосев В.В. // ДАН СССР. 1963. Т. 151. С. 361
9. Glarum S.H., Marshall J.H. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. P. 968.
10. Медведев А.И., Маслий А.И., Бек Р.Д. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1986. Вып. 6. С. 76.
- II. Остроумов В.В., Плехотников И.Ф. // ЖПХ. 1958. Т. 31. С. 1168.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИИ И ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ СМЕСЕЙ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ И КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

И.А.Мельниченко, В.С.Бурыкина, Л.Г.Сечин

Институт общей и неорганической химии АН СССР
Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф.Э.Дзержинского

В настоящей работе проведено систематическое исследование влияния температуры на совместную адсорбцию спиртов и кислот с одинаковой длиной неразветвленной углеродной цепи: пропанол + пропионовая кислота, бутанол + масляная кислота, пентанол + валериановая кислота, гексанол + капроновая кислота, гептанол + энантовая кислота. С целью подавления возможной диссоциации органических кислот в качестве индифферентного электролита использовали 0,5 М раствор серной кислоты. Кроме того, были приняты меры для предотвращения образования оксониевых соединений, вероятность которого тем больше, чем выше температура раствора и короче углеродная цепь у спирта. Параллельно была изучена и исключена возможность протекания реакции этерификации, которая могла бы привести к адсорбции на электродах сложных эфиров. Следовательно, в комбинированном адсорбционном слое находились спирт и кислота в молекулярной форме.

При изучении комбинированных адсорбционных слоев важной характеристикой, позволяющей судить о количественном и качественном их составе, является коэффициент селективности, представляющий собой отношение парциальной степени заполнения поверхности электрода адсорбатом к общей степени заполнения. Установлено, что во всех перечисленных случаях состав комбинированных адсорбционных слоев зависит от температуры и длины цепи при постоянном и равном 1:1 соотношении концентраций органических добавок в растворе. При длине цепи до четырех атомов углерода включительно преимущественно адсорбируется кислота, с ростом углеродной цепочки содержание спирта в адсорбционном слое начинает преобладать. Повышение температуры усиливает преимущественную адсорбцию спирта. Ранее при исследовании распределения электродной плотности в молекулах органических спиртов и кислот /1/ было отмечено более интенсивное нарастание ее в гомологическом ряду кислот, чем

у спиртов, что, по-видимому, может являться одной из причин, объясняющих различную степень увеличения константы адсорбционного равновесия для спиртов и кислот.

Значение коэффициентов селективности позволяет использовать их для расчета кинетических параметров процесса разряда ионов металлов через комбинированные адсорбционные слои при разных температурах. В частности, был проведен расчет константы скорости процесса разряда ионов кадмия, ингибированного комбинированными адсорбционными слоями, с помощью уравнения

$$K = k_1 K_1 + k_2 K_2,$$

где K – константа скорости разряда ионов кадмия через комбинированный адсорбционный слой добавок, K_1 и K_2 – константы скорости разряда ионов через адсорбционные слои индивидуальных адсорбатов, k_1 и k_2 – коэффициенты селективности соответствующих веществ. Сопоставление полученных результатов для различных температур и степеней заполнения поверхности электрода показало вполне удовлетворительное совпадение со значениями K , рассчитанными непосредственно по экспериментальным данным для разряда ионов кадмия через комбинированные адсорбционные слои во всех случаях. Таким образом, использование коэффициентов селективности представляется весьма перспективным для изучения разряда ионов металлов через комбинированные адсорбционные слои, состоящие из молекул, химически не взаимодействующих между собой в широком диапазоне температур.

Кроме того, обнаружен так называемый компенсационный эффект – пропорциональный рост энтальпии и энтропии активации разряда ионов кадмия на амальгамном электроде /2/ с ростом степени заполнения поверхности смесью добавок.

Л и т е р а т у р а

1. Бурыкина В.С., Нестеренко А.Ф., Апасюхин А.И., Лошкарев М.А. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 425.
2. Данилов Ф.И., Лошкарев М.А., Сечин Л.Г., Шатухин И.Г. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 1107.

АДСОРБЦИЯ И ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ВМС НА РАЗРЯД МЕТАЛЛОВ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Д.К.Мендалиева, Н.С.Кыбраева, М.К.Наурызбаев

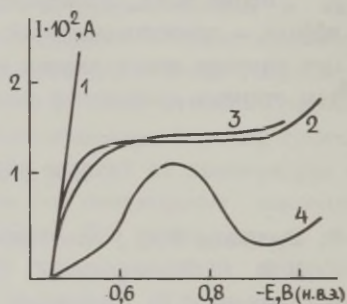
Казахский государственный университет им. С.М.Кирова

Проведены исследования по адсорбции высокомолекулярных ПАОВ различной природы (сополимера акриловой кислоты с N,N -диэтилметакриловой кислотой ($C_{11}AK$ -ДЭМА), поли- N,N -диметилдиамил аммония хлорида, поливинилбензилдиметил аммония иодистого) на границе раздела свинец/ хлорная кислота, кадмий /серная кислота. Показано, что выбранные в качестве ПАОВ соединения адсорбируются на границе раздела фаз, снижая и расширяя область адсорбции, адсорбционная активность веществ зависит как от природы материала электрода, так и природы адсорбируемого вещества.

С целью выяснения влияния адсорбции поли- N,N -диметилдиамил аммония хлорида, поливинилбензилдиметил аммония иодистого, $C_{11}AK$ -ДЭМА на электрохимическое поведение ионов свинца (II) и кадмия проведены потенциодинамические исследования.

В качестве иллюстрации на рис. представлены поляризационные кривые разряда ионов кадмия на кадмиевом электроде в присутствии исследованных ПАОВ в растворе 0,5 М серной кислоты при $T = 298 K$.

Рис. Поляризационные кривые восстановления кадмия на кадмиевом электроде с добавками ПАОВ: 1 - 0,5 М H_2SO_4 ; 2 - + поливинилбензилдиметил аммоний иодистый; 3 - +поли- N,N -диметилдиамил аммоний хлористый; 4 - + $C_{11}AK$ -ДЭМА.



Согласно экспериментальным данным, адсорбционные слои, создаваемые изученными высокомолекулярными соединениями, приводят к торможению процесса разряда ионов кадмия, сопровождающемуся уменьшением токов восстановления и увеличением

поляризации. Рассчитанные токи обмена для процесса разряда ионов кадмия в присутствии $C_{\text{ПАК-ДЭМА}}$ уменьшаются от $0,7 \cdot 10^{-2}$ А/см² до $8,0 \cdot 10^{-3}$ А/см², в присутствии поли-N,N-диметилдиамил аммония хлорида и поливинилбензилдиметил аммония иодистого до 10^{-3} А/см². Коэффициенты переноса практически не изменяют своей величины.

Адсорбция $C_{\text{ПАК-ДЭМА}}$ на границе свинец/ хлорная кислота приводит к уменьшению тока восстановления и увеличению поляризации. Ток обмена данного процесса уменьшается от $0,7 \cdot 10^{-2}$ А/см² до $3,8 \cdot 10^{-3}$ А/см².

Разряд ионов свинца (II) в присутствии поли-N,N-диметилдиамил аммония хлористого и поливинилбензилдиметил аммония иодистого ускоряется, что подтверждается расчетами электрохимических параметров, это, вероятно, обусловлено наличием в молекулах полисоединений галоидных ионов, ускоряющих процесс разряда ионов свинца (II) по мостиковому механизму /I/.

Сравнение полученных экспериментальных данных показывает, что наиболее эффективным ингибитором электродных процессов является сополимер акриловой кислоты с N,N-диэтилметакриловой кислотой, обладающий более сложной молекулярной структурой, способствующей образованию плотных адсорбционных слоев на поверхности электрода.

Проведены температурно-кинетические исследования, результатами которых установлено, что увеличение температуры приводит к снижению адсорбционных и ингибиторных свойств органических соединений.

Рассчитаны электрохимические при всех исследованных температурах, а также эффективные энергии активации процессов разряда ионов кадмия и свинца (II) в отсутствии и с добавками ПАОВ.

Л и т е р а т у р а

1. Лошкарёв М.А., Крюкова А.А., Лошкарёв Ю.М., Дьяченко Т.Ф. Основные вопросы современной теоретической электрохимии. М.: Мир, 1965. С. 302.

ТРЕХМЕРНАЯ НУКЛЕАЦИЯ И РОСТ ЗАРОДЫШЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОДА С УЧЕТОМ ЗАРЯЖЕНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ

М.В.Миркин, А.П.Нилов, Х.З.Брайнина

Казахский государственный университет им. С.М.Кирова
Свердловский институт народного хозяйства

Как известно, при электроосаждении на поверхности индифферентного электрода могут иметь место три энергетических состояния металла: адсорбционный слой (при недонапряжении), объемный металл (при потенциалах, близких к равновесному) и кристаллические зародыши (при перенапряжении). Математическое описание процесса осаждения металла в первом и втором состояниях содержится в ряде работ, обзор которых можно найти в /1/. Разработанное к настоящему времени математическое описание третьего состояния отражают работы /2-4/. Шарифкер и Мостани /2/ вывели уравнение, описывающее трехмерную нуклеацию и рост зародышей в потенциостатическом режиме при чисто диффузионном контроле, разработали метод определения константы скорости нуклеации (A) и плотности активных центров (N_0). Авторы /3/ экспериментально подтвердили применимость данного метода. Флетчер с соавторами /4/ дали качественное объяснение особенностей формы циклических вольтамперограмм при трехмерной нуклеации без учета перекрывания зародышей и диффузионных зон. Более общее математическое описание процесса образования и роста трехмерных зародышей в потенциодинамическом режиме в настоящее время отсутствует.

Подобно /4/, можно записать выражения для полного объема полусферических кристаллов, образовавшихся на электроде к моменту времени t , и полного фарадеевского тока

$$V(t) = \frac{2}{3}\pi S_0 \int_0^t R^3(\tau, t) \frac{dN(\tau)}{d\tau} d\tau, \quad (1)$$

$$I(t) = zF\rho_M V'(t) = 2\pi zFS_0 \rho_M \int_0^t R^2(\tau, t) k(\tau, t) \frac{dN(\tau)}{d\tau} d\tau, \quad (2)$$

где S_0 - поверхность подложки, $R(\tau, t)$ - радиус в момент t кристалла, образовавшегося в момент τ , $k(\tau, t) = \frac{\partial}{\partial t} R(\tau, t)$ - радиальная скорость роста зародыша, ρ_M - молярная плотность осадка, $N(t)$ - число образовавшихся кристаллов. Определим величины, входящие в (2). Выражение для $N(t)$ можно получить подобно тому, как это сделано в /2/, но с учетом непостоянства во времени $A(t)$ и $N_0(t)$. Конечный результат имеет вид

$$N(t) = \exp\left[-\int_0^t A(\tau) d\tau\right] \int_0^t A(\tau) N_0(\tau) \exp\left[\int_0^\tau A(z) dz\right] d\tau, \quad (3)$$

$$\frac{dN(t)}{dt} = A(t) \left[N_0(t) - \exp\left(-\int_0^t A(\tau) d\tau\right) \int_0^t A(\tau) N_0(\tau) \exp\left[\int_0^\tau A(z) dz\right] d\tau \right].$$

Выражения для $A(t)$ и $N_0(t)$ приведены, например, в /3,5/.

Учитывая, что

$$I(t) = 2\pi S_0 \int_0^t i(\tau, t) R^2(\tau, t) \frac{dN(\tau)}{d\tau} d\tau, \quad (4)$$

где $i(\tau, t)$ — локальная плотность тока для соответствующего кристалла, получаем

$$k(\tau, t) = i(\tau, t) / zF\rho_M. \quad (5)$$

Уравнение (2) можно переписать

$$I(t) = \frac{2\pi S_0}{(zF\rho_M)^2} \int_0^t \left[\int_\tau^t i(\tau, z) dz \right]^2 i(\tau, t) \frac{dN(\tau)}{d\tau} d\tau. \quad (6)$$

Применение преобразования Лапласа к диффузионной задаче с учетом равенства плотности тока перехода и плотности диффузионного тока к поверхности полусферического зародыша дает

$$c_{ox}(\tau, t) = c_{ox}^0 - \frac{1}{zF\pi D_{ox}} \int_\tau^t \frac{i(z, t)}{\sqrt{t-z}} dz +$$

$$+ \frac{1}{zFR(\tau, t)} \int_\tau^t \exp\left[\frac{D_{ox}(t-z)}{R^2(\tau, t)}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{\sqrt{D_{ox}(t-z)}}{R(\tau, t)}\right] i(z, t) dz. \quad (7)$$

$$i(\tau, t) = i_0 \left[\frac{c_{ox}(\tau, t)}{c_{ox}^0} \exp\left(\frac{zF}{RT}\eta(t)\right) - \frac{c_M(\tau, t)}{c_M^0} \exp\left(-(1-\alpha)\frac{zF}{RT}\eta(t)\right) \right], \quad (8)$$

где $c_M(\tau, t)$, $c_{ox}(\tau, t)$ — концентрации атомов и ионов металла у поверхности зародыша, c_M^0 , c_{ox}^0 — соответствующие равновесные величины. Кроме того имеет место равенство скорости разряда-ионизации и скорости роста полусферического кристалла

$$i(\tau, t) = zFkc_M^0 \left[c_M(\tau, t) / c_M^0 - 1 \right]. \quad (9)$$

Решение интегральных уравнений, подобных (7), обсуждалось нами ранее /6/. Подстановка $i(\tau, t)$ в уравнение (6) позволяет рассчитать зависимость тока от времени для различных форм $\eta(t)$.

Модель, представленная уравнениями (3,6,7-9), является достаточно общей. Она учитывает влияние на скорость процесса квазиобратимой стадии разряда-ионизации и полубесконечной сферической диффузии. В дальнейшем будет показано, что перекрывание диффузионных зон в рамках настоящей модели может быть учтено подобно работе /2/.

Особенностью процесса трехмерной нуклеации является неразделимость фарадеевского и емкостного токов. Это связано с

тем, что емкостной ток определяется суммарной поверхностью кристаллов, которая в свою очередь является функцией фарадеевского тока

$$I_c(t) = C_{дс} [\varphi(t) - \varphi_{\varepsilon=0}] \frac{dS(t)}{dt} + S(t) \frac{d\varphi(t)}{dt} \left[C_{дс} + (\varphi(t) - \varphi_{\varepsilon=0}) \frac{dC_{дс}}{d\varphi} \right], \quad (10)$$

где $S(t)$ - полная поверхность кристаллов, $\varphi_{\varepsilon=0}$, $\varphi(t)$ - потенциал нулевого заряда и текущее значение потенциала. При постоянном потенциале из (10) получается

$$I_c(t) = C_{дс} [\varphi(t) - \varphi_{\varepsilon=0}] \frac{dS(t)}{dt}. \quad (11)$$

Как видно из /2/, полная поверхность кристаллов без учета перекрывания равна

$$S(t) = 4\pi S_0 D_{ox} c_{ox}^0 N_0 / \rho_M [t - (1 - e^{-At})/A], \quad (12)$$

$$\frac{dS(t)}{dt} = \frac{4\pi S_0 D_{ox} c_{ox}^0 A N_0 (1 - e^{-At})}{\rho_M}. \quad (13)$$

При малых t

$$dS(t)/dt = 4\pi S_0 D_{ox} c_{ox}^0 A N_0 t / \rho_M. \quad (14)$$

Находим отношение тока заряжения к фарадеевскому току

$$I_c(t)/I(t) = 3C_{дс} (\varphi - \varphi_{\varepsilon=0}) / zF \sqrt{z\rho_M D_{ox} c_{ox}^0 t}. \quad (15)$$

Из (15) следует, что для начальных стадий кристаллизации характерны сопоставимые величины фарадеевского и емкостного токов. Здесь проявляется отличие процессов роста трехмерных и двумерных зародышей, т.к. для последних величина емкостного тока пренебрежимо мала. Учет тока заряжения необходим при исследовании нестационарных эффектов, проявляющихся при малых t .

Л и т е р а т у р а

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.И. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия, 1982.
2. Scharifker B.R., Mostany J. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 177. P. 13.
3. Tsakova V., Milchev A. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 235. P. 237.
4. Fletcher S., Holliday C.S., Gates D., Westcott M., Lwin T., Nelson G. // J. Electroanal. Chem. 1983. V. 159. P. 267.
5. Полукаров Ю.М. // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1979. Т. 15, С. 1.
6. Миркин М.Б. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1986.

АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОДАХ В СИСТЕМАХ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Л.А.Миркин, Е.И.Аксиментьева, А.Л.Сибирев

Государственный научно-исследовательский и проектный
институт лакокрасочной промышленности

Методы формирования на поверхностях анодно-поляризованных металлов органических покрытий путем электроосаждения (ЭО) ионогенных олигомеров или электрохимически инициируемой полимеризации (ЭХИП) мономеров в водных растворах интенсивно исследуются и реализуются в последние годы. Однако механизм межфазных взаимодействий, сопровождающих образование органических пленок, изучен пока недостаточно. Существующие представления, как правило, не учитывают возможность хемосорбции моно- и олигомеров на поверхности анодов. Возникновение новой фазы трактуется как результат потери растворимости органическими молекулами в приэлектродном слое либо вследствие роста молекулярной массы (ЭХИП), либо из-за электрокоагуляции при взаимодействии макроионов с продуктами электролиза воды (ЭО).

Недавно была, однако, зафиксирована хемосорбция некоторых органических соединений, участвующих в ЭХИП и ЭО из водных растворов на Pt-аноде /1-3/.

В настоящей работе сопоставлены общие и специфические особенности адсорбционного поведения на анодно-поляризованной платине ряда моно- и олигомеров в условиях, соответствующих протеканию процессов ЭХИП и ЭО из водных растворов H_2SO_4 и Na_2SO_4 при потенциалах $E_T = 0,0-3,0$ В.

В качестве полимеризующихся соединений использованы мономеры винилового ряда, в качестве электроосаждаемых - высшие гомологи карбоновых кислот ($C \geq 15$), а также карбоксилсодержащие водорастворимые алкидные и алкидно-уретановые полимергомологи с $\bar{M}_n = (1+3) \cdot 10^3$.

Степень заполнения поверхности органическим адсорбатом (Q) оценивали методами импульсных потенциодинамических, а также поляризационных измерений.

Для всех исследуемых соединений в рассматриваемых условиях соблюдается ряд общих закономерностей, выявленных ранее для простых неионогенных молекул в области высоких положи-

тельных потенциалов. Адсорбция органического субстрата фиксируется при концентрациях $m = 10^{-7} - 10^{-4}$ М, характеризуется высокими скоростями, прогрессирует с ростом m , сопровождается торможением разряда воды и вытеснением части хемосорбированного кислорода. Зависимость Θ, E характеризуется общей для всех веществ областью максимальной адсорбируемости ($E_x = 2,0-2,6$ В). Особенности адсорбционного поведения исследуемых соединений проявляются, как правило, в диапазонах потенциалов $E_x = 1,0-2,0$ В и $E_x \geq 2,5$ В, в которых (в зависимости от структуры молекулы и молекулярной массы олигомера) наблюдаются дополнительные максимумы на Θ, E -зависимости или (при низких m) области отрицательной адсорбции (стимулирования посадки хемосорбированного кислорода). Определенные отличия отмечены и при сопоставлении кинетических и стационарных изотерм для обоих классов изученных веществ. Зависимости степени заполнения от концентрации и времени для виниловых мономеров описываются, соответственно, уравнениями Темкина и Зельдовича-Рогинского, отвечающими модели энергетически равномерно-неоднородной поверхности. Для высших карбоксилатов, однако, указанные зависимости лучше согласуются с моделью однородной поверхности (ур. Ленгмюра и Кубокава, соответственно). Наблюдаемые явления обсуждаются в сообщении в рамках представлений термодинамики необратимых электродов, а также поверхностного комплексобразования.

Обнаруженные закономерности вносят существенные коррективы в воззрения на природу адсорбционных процессов с участием органических молекул, а также на механизм формирования полимерных покрытий при высоких положительных потенциалах.

Л и т е р а т у р а

1. Аксиментьева Е.И., Миркинд Л.А., Ковальчук Е.П., Богословский К.Г. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 684.
2. Аксиментьева Е.И., Богословский К.Г., Миркинд Л.А. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII. Тез. докл. Всесоюз. симпоз. Тарту: Изд. ТГУ, 1985. С. 10.
3. Миркинд Л.А., Сибирев А.М. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII. Тез. докл. Всесоюз. симпоз. Тарту: Изд. ТГУ, 1985. С. 233.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

А.М.Михайлова, И.Л.Харина, В.Н.Родионов

Саратовский политехнический институт

Одной из фундаментальных проблем ионики твердого тела является возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) на границе твердый электрод – твердый электролит (ТЭЛ). В отличие от водных растворов ТЭЛ обладает кристаллической решеткой с конкретным сбалансированным распределением зарядов, фиксируемых на конкретных кристаллографических позициях ее внутренним полем. Поэтому процесс заряжения ДЭС благодаря униполярности ТЭЛ может осуществляться в первую очередь за счет быстрых ионов проводимости. Это явление должно сопровождаться релаксационным откликом кристаллической решетки ТЭЛ, поскольку подвижность формирующих ее ионов меньше на 5-6 порядков по сравнению с мобильными ионами.

Поведение двойного электрического слоя на границе металлический электрод – твердый электролит исследовалось методом импеданса при равновесном потенциале в диапазоне частот 0,1-100 кГц с использованием моста переменного тока Р-502I при 298 К. Результаты по влиянию состояния поверхности электрода, одноосного давления в диапазоне 10 – 2000 кг/см² и растворителей представлены в таблице. Необходимо отметить, что эти результаты удовлетворительно согласуются с моделью релаксации ДЭС, предложенной Е.А.Укше и Н.Г. Букун /1/, согласно которой частотная зависимость импеданса соответствует схеме, представленной на рис.

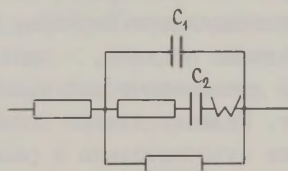


Рис. Эквивалентная схема ячейки $Ag|Ag^+ - \text{ТЭЛ}|Ag$.

Таблица

Емкостные параметры ДЭС на границе твердый
электрод - ТЭЛ при различных воздействиях

| Ячейка | Вид воздействия | | C_1 , мкФ/см ² | C_2 , мкФ/см ² |
|---|-----------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|
| Au RbAg ₄ I ₅ Ag | состояние ячейки | исходное | 4,78 | 42,7 |
| | | после осаждения Ag i=100 мкА, t=50 с | 13,44 | 796,2 |
| | | после хранения 24 часа с осад. Ag | 3,08 | 816,5 |
| | | после снятия осад- ка Ag i= 100 мкА t= 50 с | 1,02 | 670,4 |
| | | Ag-фольга - для сравнения | 2,1 | 60 |
| Ag RbAg ₄ I ₅ Ag | Раствори- тель | исходное | 0,90 | 66 |
| | | с полипропиленом | 0,23 | 10 |
| | | этиловый спирт | 0,40 | 100 |
| | | ацетон | 0,40 | 12,5 |
| | | вода | 0,45 | 67 |
| Ag RbAg ₄ I ₅ Ag | Давление Р, кГ/см ² | бензол | 0,27 | 11 |
| | | 175 | 3,06 | 282,7 |
| | | 350 | 3,56 | 286,7 |
| | | 675 | 4,71 | 290,8 |
| | | 1000 | 5,71 | 308,4 |
| | | 1675 | 6,92 | 299,4 |

Согласно данным таблицы высокочастотная емкость C_1 за-
висит от состояния поверхности электрода, степени дисперс-
ности и активности свежесосажденного серебра. Она увеличива-
ется пропорционально давлению поджима, однако, полярные
растворители с различной диэлектрической проницаемостью вли-
яния на нее не оказывают. Релаксационная низкочастотная ем-
кость C_2 , наоборот, более чувствительна к растворителям и
более, чем на порядок, увеличивается при изменении состоя-
ния поверхности за счет электролитического осаждения серебра.

Фрумкиным А.Н. в работе /2/ указывается, что потенциал

нулевого заряда коррелирует с разностью работ выхода электрона в вакуум (Вольта - потенциалом) следующим образом:

$$\varphi_0 = w_0 - \varphi_{0 \text{ H}_2\text{O}} , \quad (1)$$

где φ_0 - разность потенциалов нуль-заряда,

w_0 - разность работ выхода электрона контактирующих металлов,

$\varphi_{0 \text{ H}_2\text{O}}$ - разность Вольта-потенциалов между металлом и раствором при потенциале нулевого заряда.

В ситуации с ТЭЛ, поскольку растворитель H_2O отсутствует, контактная разность потенциалов, соответствующая потенциалу нулевого заряда, будет определяющей и, следовательно, двойной слой будет аналогом переходного слоя модели Мотта-Шотки, а высокочастотная емкость соответствует емкости модели плоского конденсатора. В связи с этим молекулы полярного растворителя находятся за пределами этого контактного слоя и распределяются за плоскостью Гельмгольца в релаксационной диффузионной части, связанной с участием неосновных носителей заряда I^- .

$$\varphi_{0 \text{ н.з.}} = v_k = \frac{w_{\text{ме}} - w_{\text{ТЭЛ}}}{q} . \quad (2)$$

Количественная оценка емкости двойного слоя границы $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5$ при условии, что потенциал нулевого заряда (или контактную разность потенциалов) можно интерпретировать как разность химических потенциалов электронов контактирующих фаз металла и ТЭЛ, который в ТЭЛ должен определяться мобильными ионами Ag^+ , дает величину $\sim 0,45$ мкФ, в пределах порядка совпадающую с высокочастотной емкостью двойного слоя C_I .

Л и т е р а т у р а

1. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. С. 176.
2. Фрумкин А.Н. Электродные процессы. М.: Наука, 1987. С.37.

АДСОРБЦИЯ ХЛОРОФИЛЛА НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТИ

В.А.Молодов, Л.А.Ханова

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Реакции окисления и восстановления растворенного хлорофилла (ХЛ) изучены достаточно полно [1,2], меньше — его электрохимические реакции в адсорбированном состоянии. Восстановление адсорбированного ХЛ изучено в [3]. Настоящее сообщение посвящено исследованию адсорбции ХЛ на золотом электроде и его электрохимическому окислению в адсорбированном состоянии.

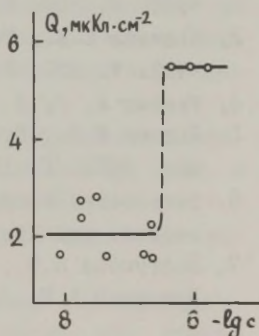
Рабочим электродом служила пластина поликристаллического золота. После стандартной обработки электрода в щелочи, промывки его дважды перегнанной водой и кислотой, проводили электрохимическую активацию циклированием в интервале потенциалов $-0,3 + +0,7$ В (НВЭ) до получения стабильной потенциодинамической кривой. Адсорбцию проводили из раствора ХЛ, солюбилизированного ацетоном в водном NaF (рН 6,5), при потенциалах $+0,2$ В и $-0,3$ В. Емкость электрода оценивали по току на потенциодинамической кривой в интервале потенциалов $QO + -0,5$ В, где нет ни адсорбции кислорода, ни выделения водорода. Исходная емкость составляла $30-60$ мкФ/см². Электрод с адсорбированным пигментом обмывали ацетоном и дважды перегнанной водой и переносили в раствор фоновый электролит. Все остальные исследования, таким образом, проводили в отсутствие пигмента. Снижение емкости электрода и наличие максимумов или площадок на потенциодинамической кривой говорили о том, что адсорбция прочная и при переносе в фоновый электролит пигмент с поверхности не теряется. При адсорбции в точке нулевого заряда идет интенсивная адсорбция, сопровождающаяся обесцвечиванием раствора. При этом на потенциодинамической кривой наблюдается обратимый максимум при $E = +0,2$ В. Этот максимум быстро уменьшается при циклировании и на его месте появляются площадки. Если ХЛ адсорбирован при $E = -0,3$ В, то площадки проявляются уже в первом импульсе и при циклировании форма кривой не меняется. Протяженность наблюдаемых площадок зависит от концентрации пигмента в растворе при адсорбции. Поляризация электрода с адсорбированным пигментом в растворе фона при $E = -0,3$ В приводит к появлению максимумов на месте площадок. Через 20-40 минут

эта картина становится стационарной. Таким образом удалось обнаружить обратимую реакцию окисления адсорбированного ХЛ.

Превращение площадок в более четко выраженные максимумы свидетельствует о переходе ХЛ от состояния с широким спектром энергий адсорбции к состоянию более однородной адсорбции. Одновременно наблюдается некоторое увеличение емкости электрода вне области максимумов, то есть развитие поверхности. Следует подчеркнуть, что в отсутствие ХЛ емкость электрода при тех же условиях поляризации во времени не меняется. Можно предположить, что наличие ХЛ делает более выгодным выход на поверхность каких-то определенных элементов структуры, отвечающих максимальной энергии адсорбции ХЛ. Благодаря этому состояние адсорбированного ХЛ становится энергетически более однородным.

По количеству электричества, идущего на окисление адсорбированного ХЛ, можно оценить заполнение поверхности пигментом в расчете на исходную поверхность в зависимости от его концентрации в растворе (то есть получить "изотерму" адсорбции). Эта зависимость представлена на рисунке. Потенциал редокс-реакции адсорбированного ХЛ зависит от того, какой ветви "изотермы" отвечает заполнение пигментом. Он равен +0,45 В, если заполнение соответствует нижней ветви, и +0,25 В - верхней ветви изотермы. Потенциал редокс-реакции растворенного ХЛ по данным [1] равен +0,45 В (в литературные данные введена поправка на междофазный скачок потенциала по [4]). Наблюдаемый нами потенциал редокс-реакции +0,45 В соответствует, по-видимому, также одноэлектронному окислению ХЛ. При заполнении, соответ-

Рис. Количество электричества, идущее на окисление адсорбированного на золотом электроде хлорофилла, от его концентрации в растворе.



ствующем верхнему участку "изотермы" (реально плотный монослой по данным /3/), потенциал редокс-реакции значительно (на 0,2 В) сдвинут в сторону менее положительных величин. Это свидетельствует о том, что в состоянии низкого заполнения исходное вещество и продукт реакции связаны с поверхностью приблизительно одинаково. В состоянии же высоких заполнений адсорбция продукта реакции несколько более прочна. Реакция не зависит от pH раствора, то есть протекает без потребления протона. В работе /5/ с помощью эллипсометрического метода было показано, что адсорбированный на золоте ХЛ обладает аномально высоким поглощением. Данные настоящей работы и опубликованные ранее данные эллипсометрических измерений позволяют сделать вывод о том, что наблюдаемая нами адсорбция ХЛ на золотом электроде аналогична адсорбции на амальгмированном электроде /3/. Вероятнее всего она связана с взаимодействием электронов металла и π -сопряженной системы порфирина, что приводит к прочной адсорбции и аномальному поглощению пигмента в адсорбированном состоянии. По-видимому, явление прочной адсорбции на металлическом электроде характерно для веществ, обладающих аналогичной системой сопряжения. Подобная адсорбция была обнаружена также для феофитина /6/ и некоторых порфиринов /7/.

Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. Кутюрин В.М., Артамкина Ю.И., Анисимова И.Н. // Докл. АН СССР, 1968, Т. 180, С. 1002
2. Wasilewski M.R., Smith R.L., Costs A.G. // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 6623.
3. Khanova L.A., Tarasevich M.R. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 227. P. 99.
4. Parker A. // J. Electrochem. Acta. 1976. V. 21. P. 671.
5. Ханова Л.А., Жучкова Н.А., Кудрявцева З.И. // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 710.
6. Tarasevich M.R., Khanova L.A., Borover G.Yu. // Bioelectrochem. and Bioenergetic. 1980. V. 7. P. 309.
7. Болтунова Л.Ф., Ленцнер Б.И., Тарасевич М.Р., Ханова Л.А., Хуторной А.М. // Электрохимия. 1988. Т. 24. (в печати)

АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ РАЗРЯДЕ КОМПЛЕКСОВ Cu (II) С ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Р.М.Мухаметшина, Л.Т.Гусева, П.У.Гамер

Казанский химико-технологический институт им. С.М.Кирова

Во многих случаях при изучении электродных процессов с участием органических соединений необходимо учитывать влияние адсорбции свободных ПАВ, их комплексов с реагирующими ионами металлов на скорость и механизм реакции. В зависимости от природы поверхностно-активных лигандов, наличия в них определенных функциональных групп и их ориентации на поверхности электрода возможно как ускорение, так и торможение электродных реакций. Выяснение закономерностей адсорбции поверхностных комплексов с ПАВ открывает возможности для регулирования скорости технологических процессов.

В данном сообщении обсуждаются результаты исследования механизма выделения меди из растворов оксиэтилиденфосфоновой (ОЭДФ) и нитрилотриметиленфосфоновой (НТФ) кислот. В литературе имеются сведения о перспективности применения фосфорорганических лигандов в процессах осаждения металлов /1, 2/. ОЭДФ и НТФ образуют с медью (II) в водных растворах прочные комплексы в широком интервале значений pH, кроме того они не токсичны и доступны в промышленном масштабе.

Исследование механизма осаждения меди проведено методом хронопотенциометрии. Разряд комплексов меди из растворов ОЭДФ и НТФ имеет ряд особенностей. На величину и характер катодной поляризации значительное влияние оказывает pH раствора. Величина pH варьировалась в пределах 9–12,5. Анализ величин $i, \tau^{1/2}$ для этих растворов позволяет заключить следующее:

1. Торможение электродного процесса в присутствии комплексов меди с ОЭДФ и НТФ возрастает при увеличении pH и проявляется в максимальной степени при $\text{pH} = 12,5$.

2. Разряд поверхностных комплексов происходит из адсорбционного состояния.

Измерение емкости ДЭС медного электрода (метод фазочувствительного детектирования) также показало, что причиной торможения катодного выделения меди является адсорбция на электроде комплексов Cu (II) с ОЭДФ и НТФ. Вместе с

этим величина емкости и область адсорбции изменяется в зависимости от pH растворов как в присутствии комплекса, так и при индивидуальной адсорбции лигандов. Проведенные для сравнения емкостные измерения на РЭ (импедансный мост переменного тока) в присутствии вышеуказанных соединений позволили высказать предположение о необратимом, специфическом характере адсорбции комплексов Cu (II) и фосфорорганических лигандов на медном электроде. Определенную информацию о поверхностном слое медного электрода в исследуемых растворах дали исследования электроотражения (ЭО) медного электрода в S-поляризованном свете ($h\nu = 2,17 \text{ В}$). Метод ЭО позволяет проследить за изменениями структуры поверхности электрода при адсорбции непосредственно в ходе эксперимента. Измерение проводили в области потенциалов $0 + -1,2 \text{ В (х.с.э.)}$. Проведенные исследования показали, что в исследованных растворах величина сигнала ЭО примерно пропорциональна дифференциальной емкости электрода. В частности в $0,1 \text{ М}$ растворах на зависимостях $|(I/R_g)(dR_g/dE)|$ от потенциала наблюдается уменьшение величины сигнала ЭО в области потенциалов, совпадающих с минимумом на С,Е-кривых. Одновременно с этим увеличение pH растворов приводит к изменению характера сигнала ЭО, что, по-видимому, связано с вытеснением адсорбатов с поверхности электрода в результате блокировки ее ОН-ионами и образованием оксидных и гидроксидных пленок при потенциалах вблизи $-0,2 + -0,3 \text{ В}$. Блокировку поверхности электрода окисленной пленкой подтверждает также уменьшение величины адсорбции Γ с ростом pH растворов.

Таким образом, проведенные исследования позволяют высказать предположение о том, что лимитирующей стадией процесса электроосаждения меди из электролитов на основе ОЭДФ и НТФ является адсорбция поверхностно-активного комплекса Cu (II) . Установлено также, что ингибирование электродного процесса в этом случае обусловлено блокировкой поверхности электрода как адсорбированным комплексом, так и пленкой окисленного металла.

Л и т е р а т у р а

1. Патент ФРГ, № 2942792, 1980.
2. Акц. заявка Японии № 3-34102, 1978.

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА НИКЕЛЕ И НИХРОМЕ

Л.И.Ней, Т.Т.Тенно

Тартуский государственный университет

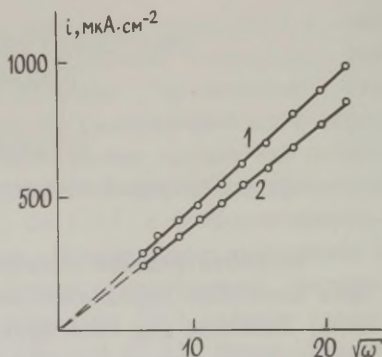
Скорость реакции восстановления кислорода на катоде датчика кислорода определяет вид преобразовательной функции датчика. Линейный вид этой функции осуществляется в предельно-диффузионном режиме, т.е. в случае протекания восстановления кислорода с достаточно высокой скоростью по сравнению со скоростью диффузии кислорода к катоду датчика.

В настоящей работе исследуется зависимость скорости реакции электровосстановления кислорода от потенциала на катодах из никеля и хромоникеля с механически полированной поверхностью в растворах КОН и KCl методом вращающегося дискового электрода. На стационарных поляризационных I, E-кривых, снятых в растворах КОН, наблюдается относительно плавный подъем тока I в интервале потенциалов $E = 0,05 \div 0,3$ В по отношению к потенциалу водородного электрода E_r в том же растворе и так называемое "плато" практически отсутствует. Полученная в настоящей работе $i, \sqrt{\omega}$ -зависимость, т.е. зависимость плотности тока i от скорости вращения электрода ω в растворе 6 М КОН имеет вид, близкий к линейному. Это свидетельствует о преобладании влияния процесса диффузии. В области потенциалов, начиная с $E = 0,3 \div 0,35$ В, скорость восстановления кислорода уменьшается из-за пассивации поверхности электрода. При этом суммарная плотность тока, сохраняя катодный характер, уменьшается за счет анодной составляющей.

Аналогичные измерения были проведены также в растворах KCl. На стационарных поляризационных кривых электровосстановления O_2 наблюдается плато, протяженность которого достигает 0,2 В. Полученная $i, \sqrt{\omega}$ -зависимость (рис.) имеет линейный характер и ее аппроксимированные значения близки к началу координат, что также свидетельствует о режиме предельной диффузии.

Таким образом, использование KCl в качестве электролита датчика кислорода при катоде из никеля и хромоникеля позволяет увеличить преобладание влияния диффузионных процессов над электрохимическими и, в результате, улучшить метрологи-

Рис. Зависимость плотности тока электровосстановления кислорода от значения корня квадратного из скорости вращения электрода в 2 М КСИ при $E=0,0$ В: 1 – никель, 2 – нихром.



ческие характеристики датчика кислорода в целом. Раствор КСИ более предпочтителен в случае контроля биологических сред, так как менее агрессивен.

В суммарной реакции электровосстановления кислорода существенной стадией является восстановление H_2O_2 . В настоящей работе методом дискового вращающегося электрода была исследована зависимость i от $\sqrt{\omega}$ при изменении концентрации H_2O и $\omega = \text{const}$, а также при $\omega = \text{var}$ и постоянной концентрации H_2O_2 . По полученным зависимостям было определено, что восстановление H_2O_2 на никеле и хромоникеле в 6 М растворе КОН протекает в предельно-диффузионном режиме, т.е. указанная реакция имеет достаточно высокую скорость.

Было также выполнено исследование электровосстановления кислорода на катоде из хромоникелевой проволоки. В результате указанных исследований установлена зависимость протекания реакции от технологии изготовления проволоки при одинаковом или мало отличающемся ее химическом составе. При исследовании некоторых образцов проволоки наблюдались значительные отклонения от режима предельной диффузии. Снижение скорости восстановления кислорода может быть обусловлено структурой поверхности и поверхностными соединениями.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗДЕЛЬНОЙ И СОВМЕСТНОЙ АДсорбЦИИ
ПАВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

А.Ф.Нестеренко, В.В.Фастовец, Г.В.Ткаченко,
Е.В.Мурашевич, Н.Г.Бахтияров

Институт общей и неорганической химии АН СССР

При погружении твердого тела в раствор, содержащий ПАОВ, часть из них может перейти из раствора на поверхность. Адсорбция таких веществ может быть измерена по их убыли из растворов, если выполнять следующие условия:

$$Gs \geq KVs \quad (1) \quad V_1c \geq m, \quad (2)$$

где Gs , Vs , V_1c , m — соответственно масса вещества адсорбированного, перед адсорбцией, отбираемого для анализа и масса, определяемая порогом чувствительности метода анализа; K — относительная погрешность измерения.

При применении хроматографов с пламенно-ионизационным детектором порог чувствительности в газовой хроматографии составляет $1 \cdot 10^{-11} \div 5 \cdot 10^{-11}$ моля вещества. Столь высокая чувствительность позволяет производить анализ практически без изменения исходного объема раствора при отборе проб, варьируя изменение концентраций в заданном объеме раствора путем добавления в него определенных порций адсорбента. Этот прием был осуществлен нами при исследовании адсорбции гексилового спирта в смеси с бутиловым на цинковом порошке. Учитывая, что при используемых нами объемах раствора и количествах цинкового порошка при адсорбции бутилового спирта условие 1 практически не выполняется, можно считать, что соадсорбция его с гексиловым спиртом в принятых условиях протекает при постоянстве объемной концентрации бутилового спирта в исследуемом растворе. При введении первых порций адсорбента в раствор, содержащий один гексанол, наблюдается практически линейная зависимость прироста адсорбата с количеством адсорбента, что свидетельствует о незначительном изменении поверхностного заполнения адсорбатом с ростом массы цинкового порошка. Однако, при достижении определенной массы адсорбента линейная зависимость изменяется на нелинейную с убыванием прироста адсорбата по мере увеличения массы адсорбента. Интересно отметить, что независимо от начальной концентрации адсорбата в растворе

кривые зависимости массы адсорбата от изменения массы адсорбента имеют участки, совпадающие друг с другом, указывающие на симбатное изменение поверхностных заполнений с ростом количества адсорбента на этих участках кривых. При дополнительном введении в раствор бутилового спирта прирост адсорбата с ростом массы адсорбента характеризуется более монотонной взаимосвязью этих величин друг с другом. Сопоставление рассматриваемых зависимостей показывает, что одна и та же величина прироста массы адсорбата при совместном присутствии веществ в растворе достигается при большем количестве цинкового порошка, что, несомненно, свидетельствует о конкурентном характере соадсорбции этих ПАВ при высоких степенях заполнения поверхности адсорбента. При низких значениях степени заполнения дополнительное введение бутилового спирта приводит к усилению адсорбируемости гексанола. Изотерма адсорбции гексилового спирта имеет достаточно выраженный S-образный вид, исчезающий при дополнительном введении в раствор бутилового спирта. Адсорбция гексилового спирта на развитой поверхности цинка как при индивидуальном его введении в раствор, так и в присутствии бутилового спирта вполне удовлетворительно описывается изотермой Фрумкина с величинами реальных и эффективных констант адсорбционного равновесия и коэффициентов аттракции равными соответственно $B = 20,2$ л/моль, $a = 1,5$, $B^* = 46$ л/моль, $a^* = 0,3$. Методом накопления поверхностной фазы были рассмотрены некоторые закономерности совместной адсорбции н-бутилфенола и борнеола. Сoadсорбция этих веществ характеризуется селективностью процесса и зависимостью от потенциала электрода. Так, при положительных значениях заряда электрода сорбционный слой практически состоит лишь из молекул бутилфенола, затем при вхождении в область потенциалов, способствующих адсорбции борнеола доля последнего в сорбционном слое довольно резко возрастает, достигая определенного значения, и дальнейшее его увеличение в сорбционном слое уже не столь значительно. Концентрация бутилфенола в поверхностном слое, достигнув своего максимума при $E = -0,1 \div -0,2$ В, монотонно уменьшается до своих минимальных значений. Величины поверхностных избытков как борнеола, так и бутилфенола в области их соадсорбции существенно ниже, чем при индивидуальной адсорбции этих веществ. Последнее вероятнее всего связано с тем, что соадсорбция этих веществ протекает в условиях поверхностного насыщения адсорбатами электрода.

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ ЛИТИЙ/НЕВОДНЫЙ РАСТВОР

Е.С.Нимон, А.В.Чуриков, А.Л.Львов

Саратовский государственный университет
им. Н.Г.Чернышевского

В последние годы интенсивно исследуется межфазная граница литий-неводный раствор, свойства которой определяются характеристиками пассивирующих слоев на поверхности лития.

Впервые на возможность получения с помощью фотоэлектродных измерений информации о свойствах пассивирующего слоя, образующегося на литиевом электроде в пропиленкарбонатных (ПК) растворах, указали авторы [1], которые наблюдали изменение величины протекающего тока при стационарном облучении границы $\text{Li}/\text{LiClO}_4, \text{ПК}$ полихроматическим светом иодной лампы.

В настоящей работе с целью разделения фотопроцессов различной природы на границе $\text{Li}/\text{неводный раствор}$ помимо измерений в условиях стационарного освещения проводились импульсные фотоэлектродные измерения при различных энергиях световых квантов.

Для стационарного освещения использовалась ртутная лампа ДРШ-250 с набором светофильтров. В различные моменты времени после начала облучения методом одиночного импульса тока определялось сопротивление пассивирующего слоя. Для импульсного освещения использовалась ксеноновая лампа - вспышка. Монохроматизация света осуществлялась с помощью светосильного монохроматора. Импульсные фотоэлектродные измерения проводились при постоянном электродном потенциале после хранения ячейки в условиях разомкнутой цепи в течение различного времени.

Для измерений использовалась трехэлектродная ячейка, все три электрода которой были изготовлены из лития. Электролитом служил 1 М раствор LiClO_4 в ПК.

Было установлено, что при стационарном облучении Li -электрода сопротивление пассивирующего слоя медленно уменьшается во времени, а стационарный потенциал электрода сдвигается в отрицательную сторону относительно темнового значения. Величина снижения сопротивления не зависела от направ-

ления протекающего тока. Полученные данные позволили предположить, что эффекты, наблюдаемые в условиях стационарного освещения, связаны в основном с разогревом поверхности Li-электрода.

При импульсном освещении наблюдался малоинерционный фототок катодного направления и, кроме того, проявлялось медленное изменение тока во времени, обусловленное разогревом поверхности электрода. Использование коротких световых импульсов ($\tau \leq 50$ мкс) позволило (при не слишком больших поляризациях электрода) практически полностью исключить токи разогрева.

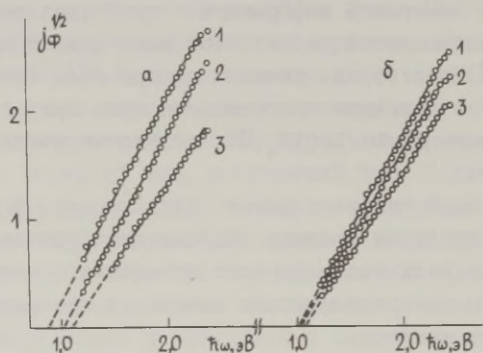


Рис. Спектральные зависимости фотоэффекта на границе Li/I M LiClO₄, ПК при различных потенциалах электрода: 1 - E = -0,2 В; 2 - E = 0 В; 3 - E = +0,2 В. а - время хранения 1 сут ($R_n = 40$ Ом·см²), б - время хранения 30 сут. ($R_n = 200$ Ом·см²).

На рис. представлены спектральные зависимости фототока в условиях импульсного освещения. Обработка на ЭВМ экспериментальных спектральных кривых позволила установить, что они описываются уравнением $j_F = A(h\omega - h\omega_0)^n$ при $n = 2,0 \pm 0,1$. Квадратичная зависимость фототока от энергии кванта, характерная для фотоэмиссии из металлов в плохопроводящие среды (закон Фаулера) /2/, а также отсутствие аддитивности между энергией кванта и электродным потенциалом (рис.) указывают на то, что первичной стадией фотоэффекта является фотоэмиссия электронов из литиевого электрода в пассивирующий слой. По точке пересечения прямых в координатах Фаулера с осью абсцисс определялась работа выхода электрона $h\omega_0$ из лития

в пассивирующий слой. Найденное значение составляет $1,0 \pm 0,1$ эВ при нулевом потенциале по Li/Li^+ электроду.

Увеличение сопротивления $R_{\text{п}}$ пассивирующего слоя в процессе хранения системы, которое в основном связано с уменьшением концентрации в этом слое подвижных ионов, приводит к ослаблению влияния потенциала на положение красной границы фотоэффекта (рис.).

Приведенное значение работы выхода устанавливалось через 2–3 часа после изготовления ячейки или разрушения пассивирующего слоя пропусканием анодного тока и в процессе дальнейшего хранения практически не изменялось. В связи с этим можно полагать, что через указанное время свойства пассивирующего слоя полностью определяются составом раствора и условиями хранения, а роль пленки, сформировавшейся в газовой фазе, становится пренебрежимо малой.

По формуле Ричардсона-Зоммерфельда /3/ с учетом найденного значения работы выхода оценивалась величина тока термоэмиссии электронов из лития в пассивирующий слой. Полученное значение термоэмиссионного тока ($j_{\text{т}} \sim 10^{-10}$ А/см² при 25°C) позволяет предположить, что процесс восстановления растворителя на поверхности лития, приводящий к пассивации электрода, идет через стадию катодной генерации сольватированных электронов по механизму термоэмиссии /3/ с последующим взаимодействием сольватированных электронов с растворителем.

Л и т е р а т у р а

1. Поваров Ю.М., Ситнина Е.Н. // Электрохимия. 1981. Т. 17. С. 633.
2. Бродский А.М., Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В., Ротенберг З.А. Современная фотоэлектрохимия. Фотоэмиссионные явления. М.: Наука, 1974. С. 43.
3. Алпатова Н.М., Кришталлик Л.И., Плесков Ю.В. // Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 24. М.: ВИНТИ. 1987. С. 61.

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ И РЕАЛЬНОСТЬ МОДИФИКАЦИИ В РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДИСЛОКАЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ Cu И Ni

И.М.Новосельский, Н.И.Максимюк

Всесоюзный научно-исследовательский институт
углеводородного сырья
Институт органической и физической химии
Казанского филиала АН СССР

Даже чистые кристаллы содержат некоторое количество дислокаций, в ядрах которых диаметром несколько межатомных расстояний сосредоточено до 90% избыточной энергии кристалла. Выход дислокаций на поверхность создает энергетическую неоднородность и служит источником массопереноса атомов металла в раствор в виде ионов и по поверхности. Топография поверхности при этом изменяется в большей мере и быстрее в окислительной среде (H^+ , NO_3^- и другие ионы), не исчезая и в индифферентных электролитах, где исходная поверхность более стабильна во времени и переходит в равновесную в стационарном состоянии. Изменение поверхности создает разброс и нестабильность измеряемых значений п.н.з. граней кристалла и других структурно-чувствительных характеристик д.э.с.

Целью данной работы является расчет влияния энергетической неоднородности участка поверхности кристалла на анизотропную форму и ориентацию макроскопического питтинга, возникающего на дислокации при переносе атомов металла в вакуум, и сравнение полученных результатов с формой и ориентацией питтингов в реальных окислительных средах. В энергетической модели отрыва атомов металла от поверхности пренебрегалось влиянием растворителя, который в принципе, может изменить анизотропию смачивания кристалла.

Физическая модель поверхности в исходном состоянии представляла собой атомно-гладкую поверхность, пересекающую ядро дислокации, из которого в первую очередь удаляется один или несколько атомов металла с повышенной энергией. Отрыв таких атомов и перенос их в соседнюю объемную фазу образует на гранях (100) и (111) зародыш двумерного питтинга. Рассчитывалась энергия когезии поверхностного атома с помощью когезионной энергии атома в объеме металла. При этом учитывалась связь атома с соседними атомами металла, расположенными на четырех

типах ближайших расстояний (I-ых, 2-ых, 3-их и 4-ых).

Компьютер определял энергию каждого из атомов в периметре двумерного питтинга и выделял наиболее слабосвязанный с матрицей. После его отрыва расчет энергии атомов в периметре зародыша повторялся. По мере роста двумерного питтинга обнажалась поверхность второго слоя и из него как из первого удалялись наиболее слабосвязанные атомы по принципам: 1) первым отрывается атом из ядра дислокации; 2) его отрыв возможен после расширения двумерного питтинга на расстояние $2a$, где a — межатомное расстояние, ограничивающее кластер из 4-х типов ближайших расстояний. Подобная задача решалась для роста питтинга на кристалле Cu в /I/, где определялись формы и ориентации питтингов на гранях (I00) и (III), которые соответствовали словесному описанию макроскопических питтингов в старой литературе, приведенной там же. Однако наш эксперимент на кристаллах Cu в растворах $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, CuCl_2 и других подтвердил соответствие теории только формы, но не ориентации питтингов на грани (I00). Проекция питтинга на плоскости (I00) имела форму квадрата, стороны которого были параллельны направлениям типа [I10], а не направлениям типа [I00], как вытекало из математической модели в /I/. Формы и ориентации питтингов на гранях (I00) и (III) монокристалла Ni в растворах серной кислоты и хлористого никеля такие же, как на меди.

Поиск соответствия теории эксперименту найден путем модификации формулы в /I/ для расчета индекса связи n_1 i-ой ячейки Вигнера-Зейтца

$$n_{i+1}/n_i = E(r_{si+1})/E(r_{si}),$$

где r_{si} — радиус ячейки и $E(r_{si})$ — энергия взаимодействия центрального атома со свободным электроном в ячейке.

Расчеты показали, что на грани (I00) образуется ступенчатая пирамида, стороны квадратного основания которой на исходной плоскости ориентированы как и в опыте вдоль направлений [I10], а на грани (III) — пирамида, стороны треугольного основания которой параллельны как и в /I/ и в опытах направлениям типа [I10].

Зависимости энергии отрыва атомов из питтинга, растущего на плоскости (I00) или плоскости (III) кристалла меди, от размера питтинга и от расстояния по нормали к поверхности (кривая потенциальной энергии) показаны на рисунке.

Видно, что в процессе образования питтинга на атомно-гладкой поверхности энергетически более выгоден отрыв атомов

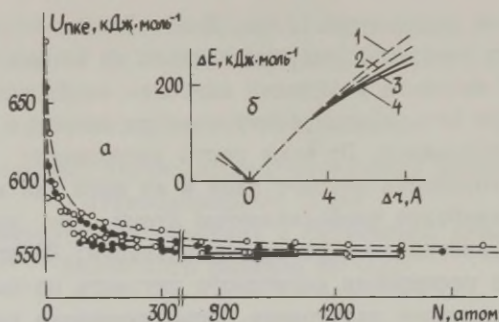


Рис. Зависимости средней энергии отрыва атомов из периметра растущего питтинга от числа атомов N (а) и от расстояния по нормали к поверхности Δr (б): а) ● и × – энергия всех вырванных атомов, отнесенная к N , горизонтальные штрихи – энергия части вырванных атомов, отнесенная к их части, равной длине штриха; ● – грань (III), × – (I00); б) 1,2 – грань (I00) и 3,4 – грань (III); количество вырванных атомов для кривой 1 – 16, 2 – 350, 3 – 10, 4 – 337.

из питтинга на плоскости (III), чем из питтинга на плоскости (I00). Разность между средней энергией отрыва атома из питтинга на грани (III) и грани (I00) уменьшается с ростом питтинга, причем периодически наблюдается всплеск разности энергии (горизонтальные штрихи), обусловленный образованием зародыша питтинга в очередном по глубине слое атомов. Таким образом, максимальный эффект анизотропии энергии перехода атома в объемную фазу может проявляться лишь в первое время контакта кристалла со средой. Потенциальные кривые прогнозируют тафелевский наклон процесса перехода атомов металла в раствор в виде ионов, когда электрон переносится на катод или восстанавливает окислитель в сопряженной реакции вблизи электрода, причем наклон меньше в случае грани (III), чем грани (I00). Для никеля получены качественно одинаковые картины развития питтинга и энергетические кривые.

Л и т е р а т у р а

1. Новосельский И.М., Максимок Н.И. // Известия сибирск.отд. АН СССР, Сер. хим. наук. 1986. Вып. 6. С. 63.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ НА МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ МЕТОДОМ УСИЛЕННОГО ПОВЕРХНОСТЬЮ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Г.А.Няюра, А.А.Малинаускас

Институт химии и химической технологии АН Лит. ССР

Спектроскопия усиленного поверхностью комбинационного рассеяния (УПКР) позволяет получать информацию о колебаниях адсорбированных на электродах молекул, необходимую при исследовании адсорбции на молекулярном уровне. Для получения достаточно интенсивного сигнала необходимо активировать электрод. В электрохимических экспериментах активация сводится в большинстве случаев к проведению нескольких редокс-циклов в растворе галогенида в присутствии адсорбата. Однако при изменении концентрации галогенида и адсорбата значительно меняется структура поверхности, что приводит к неоднозначной интерпретации результатов /1/.

В настоящей работе разработан метод подготовки поверхности α -электрода в отсутствие поверхностно-активных веществ, для получения стабильного, воспроизводимого и интенсивного сигнала УПКР. На примере влияния хлорида на спектр адсорбированного феназина показаны преимущества данного метода.

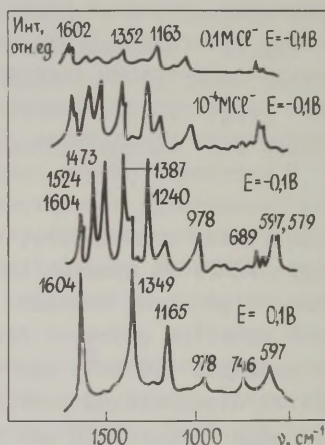
В качестве рабочего электрода использовался платиновый диск площадью $0,1 \text{ см}^2$, вмонтированный в тефлоновый корпус. Электрод перед каждым опытом покрывался электролитическим слоем меди толщиной 10 мкм из стандартного сернокислого электролита меднения. Активация электрода осуществлялась путем десятикратной циклической разверткой потенциала (E) в растворе $0,1 \text{ М}$ сульфата натрия, $\text{pH} = 9,5$ в области от $0,50$ до $-0,40 \text{ В}$ со скоростью развертки потенциала 70 мВ/с , выдерживая 10 с при отрицательном потенциале во время каждого цикла, после чего раствор подкислялся до $\text{pH} = 2,0$ и электрод выдерживался при $E = -0,2 \text{ В}$ в течение 300 с для полного удаления поверхностных оксидных слоев. Смена растворов в ячейке осуществлялась в проточном режиме. Все растворы предварительно продувались аргоном марки "ОСЧ". Далее устанавливался E , близкий к стационарному в данном растворе, и ячейка промывалась десятикратным объемом рабочего раствора.

Интенсивность спектра УПКР адсорбированного феназина при $E = 0,1 \text{ В}$ при таком способе активации поверхности лишь

в 5 раз ниже, чем при активации в растворе 0,1 М NaCl в присутствии адсорбата, при этом спектр УПКР стабилен и не изменяется заметно в течении шести часов. Относительное стандартное отклонение интенсивности сигнала составляет не более 6% из десяти измерений.

Наиболее интенсивные полосы в спектре феназина при $E = 0,1$ В соответствуют полносимметричным колебаниям. Смещение частот колебаний по сравнению с теоретическими значениями $/2/$ близки к соответствующим значениям продукта одноэлектронного восстановления феназина $/3/$. Так деформационные колебания кольца 403 см^{-1} и 597 см^{-1} смещены в область более низких частот, а валентные колебания кольца 1495 см^{-1} и 1604 см^{-1} - в область более высоких частот.

Рис. Зависимость спектра УПКР феназина ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ М) на медном электроде от потенциала E и концентрации NaCl в растворе 1 М Na_2SO_4 при $\text{pH}=2,0$. Время выдержки электрода после введения Cl^- 30 мин.



Обращает внимание значительное снижение частоты валентного колебания от 1403 см^{-1} до 1349 см^{-1} , характерное для продукта одноэлектронного восстановления протонированного феназина. Сдвиг полос в низкочастотную область наблюдается также при использовании D_2O взамен воды в электролите, что указывает на адсорбцию протонированной частицы. В спектре УПКР наблюдаются достаточно интенсивные обертоны и комбинационные полосы полносимметричных колебаний, что является признаком резонансного комбинационного рассеяния. При этом экспериментально определенные значения частот этих полос хорошо совпадают с рассчитанными. Однако феназин не имеет полосы оптического поглощения в области длины волны возбуждения спектра УПКР ($\lambda = 633\text{ нм}$). Появление такой полосы возможно

в связи с адсорбционным взаимодействием. На основе полученных данных можно предположить, что при $E = 0,1$ В на поверхности медного электрода существует адсорбированный протонированный феназин с частичным переносом отрицательного заряда с электрода на адсорбат. Альтернативной возможностью является образование комплекса одновалентной меди и протонированного продукта одноэлектронного восстановления феназина.

Существенные изменения в спектре наблюдаются при смещении E в область отрицательных значений. Появление новых полос, не характерных для феназина, указывает на значительные изменения в структуре соединения.

При дейтеробмене в растворе на основе D_2O наблюдается смещение полос в низкочастотную область, что особенно четко проявляется в области деформационных колебаний. Наблюдаются также обертоны и комбинационные полосы. С другой стороны, в условиях циклической развертки потенциала в области $E = -0,1$ В наблюдается пик тока, величина которого прямолинейно зависит от скорости развертки, что указывает на восстановление поверхностного соединения. Совокупность электрохимических и спектроскопических данных позволяет предположить, что при $E = -0,1$ В на поверхности меди существует анион продукта двухэлектронного восстановления феназина, стабилизированный поверхностью. Данный спектр чувствителен к ионам Cl^- и зависит как от концентрации хлорида, так и от времени выдержки электрода после введения аниона. Так при введении $0,1$ М $NaCl$ при $E = -0,1$ В интенсивность сигнала уменьшается более, чем в 20 раз за 30 мин.

Изменения в спектре мы связываем с вытеснением органического аниона с поверхности хлоридом. При активации электрода в растворе $0,1$ М $NaCl$ данное явление вообще не удаётся наблюдать.

Л и т е р а т у р а

1. Allen C.S., Patterson M.L. // J. Electroanal. Chem. 1986 V. 197. P. 373.
2. Durnick T.J., Wait S.C. // J. Molec. Spectrosc. 1972. V. 42. P. 211.
3. Hester R.E., Williams K.P. // J. Raman Spectrosc. 1982. V. 13. P. 91.

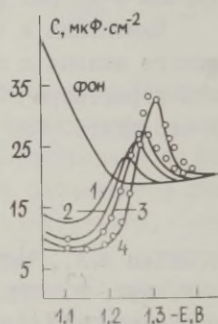
АДСОРБЦИОННЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ С ОБНОВЛЯЕМОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

В.Б.Образцов, Ю.А.Парфенов, И.А.Шевляков, Д.А.Головко
Днепропетровский химико-технологический институт
им.Ф.Э.Дзержинского

Одним из наиболее перспективных способов получения надежных, поддающихся количественной обработке, адсорбционных и кинетических данных на поликристаллических электродах является применение электродов с обновляемой путем среза непосредственно в растворе поверхностью /1/. С помощью разработанной ИХТИМС СО АН СССР автоматизированной системы для импедансных измерений "КСИРОД ЭХО" изучена адсорбция гомологического ряда карбоновых кислот на поликристаллическом кадмиевом электроде. Определены потенциалы нулевого заряда (п.н.з.) электрода в сульфатных и фторидных электролитах различной концентрации. Показано, что смещение п.н.з. в сульфатном растворе с поправкой на несимметричность электролита обусловлено специфической адсорбцией анионов на положительно заряженной поверхности электрода и вблизи точки нулевого заряда. Величина коэффициента шероховатости, найденная из зависимости Парсонаса-Зоммерфельда, составила 2,3.

Кривые дифференциальной емкости кадмиевого поликристаллического электрода в присутствии карбоновых кислот имели в отличие от /2/ ярко выраженные пики десорбции (рис.).

Рис. Кривые дифференциальной емкости кадмиевого поликристаллического электрода в растворе $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{ N H}_2\text{SO}_4$ с различным содержанием капроновой кислоты: 1 - 0,01; 2 - 0,02; 3 - 0,03; 4 - 0,04 М
— — эксперимент;
○ — расчет (0,03; 0,04).



Анализ полученных на основании этих данных адсорбционных параметров показал, что по сравнению с адсорбционными характеристиками ртутного электрода /3/ существенно уменьшились величины константы адсорбционного равновесия (B_0), предельной

адсорбции (Γ_m) и возросла C' (табл.).

Табл. Значения адсорбционных параметров ($T = 25^\circ\text{C}$,
фон I N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,05$ N H_2SO_4 , капроновая кислота)

| Элект- род | a_0 | V_0 , л/моль | C' , мкФ/см ² | E_N , В | A , мкДж/см ² | $\Gamma_m \cdot 10^4$, моль/см ² | $-\Delta G$, кДж/моль |
|---------------|-------|-------------------|-------------------------------|--------------|-------------------------------|---|---------------------------|
| Cd | I, I2 | 55 | 6,8 | 0,2 | 0,33 | 1,46 | 19,88 |
| Hg | I, 2I | 187 | 3,62 | 0,19 | 1,13 | 4,63 | 23,18 |

Наблюдаемые изменения параметров двойного электрического слоя связаны с повышенной гидрофильностью кадмиевого электрода. В доступной для исследования области потенциалов a, E -зависимости аппроксимировались уравнением прямой линии. Расчетные кривые дифференциальной емкости кадмиевого электрода в случае масляной, валериановой и капроновой кислот удовлетворительно совпадали с экспериментальными в широкой области потенциалов и концентраций ПАОВ (рис.).

Импедансным методом получены зависимости тока обмена реакции разряда кадмия на поликристаллическом электроде от степени заполнения электрода молекулами карбоновых кислот. Полученные данные сопоставлены с аналогичными для амальгамного электрода и проанализированы с использованием различных моделей, описывающих ингибирующее действие ПАОВ.

Изучен механизм электровосстановления цинка в щелочных растворах на цинковом поликристаллическом и амальгамном электродах. Определены частные порядки реакций по различным компонентам электролита. Так, для катодного процесса $\text{P}_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}} = 1$, $\text{P}_{\text{OH}^-} = -2$, $\text{P}_{\text{Zn}} = 1$, что свидетельствует об электроактивности частиц $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Найдены кинетические и энергетические характеристики сложной многостадийной реакции. Энтальпия активации процесса, рассчитанная для щелочных растворов, оказалась почти в два раза меньше, чем в кислых средах.

Л и т е р а т у р а

1. Зелинский А.Г., Бек Р.Ю. // Электрохимия. 1985. Т.21. С.66.
2. Июфа З.А., Саад Абдель Вахаб // Электрохимия. 1975. Т.11. с.1601.
3. Данилов Ф.И., Волошин В.Ф. В кн.: "Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М.: Наука, 1972, С.189.

СПЕЦИФИЧЕСКАЯ АДсорбция ИЗ Бинарных РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ НА ВИСМУТЕ НА ПРИМЕРЕ РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЕЙ ИОННОЙ АДсорбции

У.В.Пальм, Б.Б.Дамаскин, М.А.Салве

Тартуский государственный университет
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

В наших работах /1, 2/ сопоставлены модельные теории Грэма-Парсонса (ГП), Алексеева-Попова-Колотыркина (АПК)/3/, развитой позднее в /4, 5/ и Воротынцева (В) /6/ в случае адсорбции ионов из растворов с постоянной ионной силой. В /1, 2/ выявлены различия между названными выше моделями. В данной работе аналогичное сопоставление тех же моделей ионной адсорбции проведено в случае адсорбции галогидных ионов из бинарных растворов. С этой целью использован метод компьютерного моделирования, обеспечивающий любую заданную заранее точность исходных данных. Исходя из изотермы

$$\ln A_s + \ln c_1 = \ln X + 2B_0 X + 2 \operatorname{arcsch}(\sigma/2A\sqrt{c}) + 2z_1^2 X / \sqrt{4A^2 c + \sigma^2} \quad (1)$$

можно показать, что предельное значение адсорбции $X_{\text{пр}} = \sigma_1/z_1$ соответствующее модели ГП, больше реального X при $c \rightarrow 0$. В уравнении (1) обозначения являются общепринятыми. Считая, что емкость плотного слоя C_{02} не зависит от специфической адсорбции X и допустив $C_{02}^0 = 3I \text{ мкФ/см}^2$, то в рамках модели АПК при заданном скачке потенциала в плотной части двойного слоя Φ_{M-2} можно выразить формулой

$$\ln \beta_\Phi^0 - (z_1 p/f) \Phi_{M-2} + \ln c = \ln X + 2B_0 X + (2z_1/|z|) \operatorname{arcsch} \left\{ [C_{02}^0 \Phi_{M-2} + z_1(1-p)X] / 2A\sqrt{c} \right\} \quad (2)$$

Величина $\ln \beta_\Phi^0$ характеризует энергию специфической адсорбции при $\Phi_{M-2} = 0$; B - второй вириальный коэффициент при $\Phi_{M-2} = \text{const}$; $p = -z_1^{-1} (\partial \sigma / \partial X)_\Phi$ - параметр модели АПК и $f = RT/F$.

Методом итераций с помощью ЭВМ по уравнению (2) при заданных Φ_{M-2} и c рассчитывались значения X , а затем по формуле модели АПК при $C_{02} = C_{02}^0$

$$\sigma = C_{02}^0 \Phi_{M-2} - z_1 p X \quad (3)$$

Полученные таким образом σ, X -зависимости затем интерполи-

ровались методом перемещающейся параболы при различных $\sigma = \text{const}$.

Аналогичная схема расчетов была применена и для сопоставления моделей ГП и В при описании адсорбции анионов из бинарных растворов. Аналитические выражения для V_E и $\ln \beta_E$, вытекающие из теории Воротынцева, выведены нами в [7]. На основе проведенных расчетов показано, что при сильной специфической адсорбции из бинарных растворов различия между моделями В и ГП выявляются при достаточно высоких зарядах. Экспериментальные данные показывают, что адсорбция галогенидов на висмуте заметно слабее, чем на ртути и только в растворах KI осуществляется перезарядка поверхности электрода при всех изученных концентрациях. В растворах KBr перезарядка поверхности замечается только при $c > 0,02 \text{ M}$, а в растворах KCl анионы Cl^- не перезаряжают поверхность, за исключением самой высокой изученной концентрации $c = 0,1 \text{ M}$.

Для нахождения уравнения, позволяющего описать опытные данные по специфической адсорбции анионов Br^- из бинарных растворов на границе $\text{Bi}/\text{H}_2\text{O}$, исходили из изотермы

$$\ln \beta_E + \ln c_1 = \ln X + 2z_1 X + 2z_1 \text{arcsch}[f(\sigma + z_1 X)/2A\sqrt{c}] \quad (4)$$

где $f(y)$ - некоторая функция от $y = \sigma + z_1 X$, удовлетворяющая условию $f(y) = 0$ при $y = 0$. Затем для каждого заряда по уравнению (4) рассчитывалась функция $f(\sigma + z_1 X)$, которая откладывалась от величины аргумента $\sigma + z_1 X$ для определения значения V_E . Установлено, что $f(y) - y$ зависимость можно аппроксимировать двумя прямыми линиями $f(y) = k_j y$ ($j = 1; 2$), причем коэффициент пропорциональности $k_1 = 1,5$ при $\sigma > X$, а при $\sigma < X$ $k_2 = 0,67$.

Условие $k < 1$ означает, что концентрация анионов на внешней плоскости Гельмгольца при $X > \sigma$ выше, чем это следует из электростатики при равномерно размазанном заряде $\sigma_1 = z_1 X$ на внутренней плоскости Гельмгольца, а потому это условие естественно связать с дискретным характером специфически адсорбированных ионов. С другой стороны, в области недозарядки ($X < \sigma$), анионы из-за эффекта дискретности в меньшей степени ослабляют поле положительно заряженного электрода, а потому $k > 1$ и концентрация ионов Br^- на внешней плоскости Гельмгольца снова выше, чем это было при равномерно размазанном заряде.

Методика обработки опытных изотерм, основанная на уравнении (4), была применена нами также для бинарных раство-

ров КСИ и КИ для висмутового электрода. В случае растворов КСИ реализуется только та часть зависимости, которая соответствует условию $y = b + z_1 X > 0$ и $\psi(y) > 0$. В этих условиях выбор оптимального значения B_0 затруднен и значения рассчитанных адсорбционных параметров не однозначные. В растворах КИ эта неоднозначность еще усиливается, поскольку точки, отвечающие условию $X = b$, лежат за пределами опытных данных.

Результаты данной работы показывают, что наиболее информативными с точки зрения выбора изотермы адсорбции и соответствующей модели двойного слоя являются системы типа растворов KBr , на которых реализуется переход от $X < b$ к $X > b$, проходящийся приблизительно на середину исследуемого интервала концентраций в шкале $lg c$. Наилучшее согласие с опытом при адсорбции анионов галоидов из бинарных растворов обеспечивает изотерма (4) со значениями параметра $k_j < 1$ при $X > b$ и $k_j > 1$ при $X < b$. Качественно этот результат может быть интерпретирован, как проявление эффекта дискретности специфически адсорбированных ионов, который проявляется не только на внутренней, но и на внешней плоскости Гельмгольца. Расчеты потенциала, дифференциальной емкости и пограничного натяжения с использованием изотермы (4) формально не будут отличаться от аналогичных расчетов по модели ГП, поскольку введение параметра k эквивалентно уменьшению или увеличению константы диффузного слоя A , входящей в соответствующие уравнения.

Л и т е р а т у р а

1. Damaskin B., Pankratova I., Palm U., Anni K., Väärtne M., Salve M. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 234. P. 31.
2. Дамаскин Б.Б., Пальм У., Анни К., Вяртне М., Салве М. // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1986. Вып. 757. С. 73.
3. Alekseev Yu.A., Popov Yu.A., Kolotyrkin Ya.M. // J. Electroanal. Chem. 1975. V. 62. P. 135.
4. Damaskin B., Karpov S., Dyatkina S., Palm U., Salve M. // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 189. P. 183.
5. Перченко О.А., Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 120, 435.
6. Vorotyntsev M.A. // J. Res. Inst. Catalysis. Hokkaido Univ. 1982. V. 30. P. 167.
7. Damaskin B., Palm U., Salve M. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 218. P. 65.

СОПОСТАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГРАНЕЙ МОНОКРИСТАЛЛА ВИСМУТА И СЕРЕБРА

У.В.Пальм, Э.Й.Луст, Т.Витанов, А.Попов

Тартуский государственный университет
ЦІЭІТ БАН

Исследования последних лет показали, что в одном и том же растворителе вследствие специфического взаимодействия металла электрода с молекулами растворителя значение потенциала нулевого заряда $E_{q=0}$, строение плотной части двойного слоя, закономерности адсорбции ионов и органических молекул существенно зависят от кристаллографической структуры поверхности электрода, а также от химической природы металла /1, 2/. Поскольку наиболее систематические данные имеются для монокристаллических электродов из висмута и серебра, то настоящее сообщение посвящено сопоставлению имеющихся в литературе данных по строению двойного электрического слоя, величинам $E_{q=0}$ и работ выхода электрона в вакуум W_e с кристаллографическими характеристиками граней монокристаллов висмута и серебра. В таблице I сопоставлены значения W_e , $E_{q=0}$ и емкости плотного слоя $C_{q=0}^{\Gamma}$ в растворах поверхностно-неактивного электролита для отдельных граней названных электродов. Согласно данным таблицы I, в случае Ag с увеличением работы выхода и ретикулярной плотности грани $E_{q=0}$ становится более положительным, а $C_{q=0}^{\Gamma}$ электрохимически выращенных граней возрастает в последовательности граней $(100) < (111)$ /1, 3/. Эти эффекты являются результатом более сильного взаимодействия молекул воды с гранью с большей плотностью упаковки /1, 3, 4/. Коэффициенты Парсонса-Цобеля $f_{\text{П-Ц}}$ для электрохимически выращенных граней монокристалла серебра в первом приближении линейны и значение $f_{\text{П-Ц}}$ лишь несколько отличается от единицы. Емкость плотного слоя электрополированных граней уменьшается в ряду $(110) > (100) > (111)$, а величина $f_{\text{П-Ц}}$ возрастает с ростом атомарной шероховатости граней в ряду $(111) < (100) \leq (110)/5$. Отмеченные выше различия в параметрах электрохимически выращенных /1, 3/ и электрополированных /5/ серебряных электродов связаны, по всей вероятности, с разностью методики подготовки поверхности электродов и образованием вследствие

этого существенно различных субмикро-шероховатых поверхностей.

Таблица I

Характеристики двойного слоя граней монокристаллов серебра и висмута в растворах поверхностно-неактивных электролитов

| Электрод | w_e , эВ | $E_{q=0}$, В | $f_{П-Ц}$ | $C_{q=0}^{\Gamma}$ | $\Gamma \cdot 10^{14}$, атом/см ² | Ссылка |
|--------------------------|---------------|--------------------|------------------------|--------------------|--|--------|
| Ag (111) | 4,46 | $-0,700 \pm 0,002$ | $1,02^{+0,01}_{-0,00}$ | I42 | 13,8 | /2,3/ |
| | | $-0,695 \pm 0,005$ | $1,07-1,14$ | 77 | | /1,5/ |
| Ag (100) | 4,22 | $-0,850 \pm 0,002$ | $1,09^{+0,05}_{-0,07}$ | I00 | 12,0 | /2,3/ |
| | | $-0,865 \pm 0,005$ | $1,12$ | 92 | | /5/ |
| Ag (110) | 4,14 | $-0,975 \pm 0,005$ | $1,03$ | II2 | 8,4 | /2,5/ |
| ----- | | | | | | |
| Bi ($\bar{1}0\bar{1}$) | - | $-0,580 \pm 0,005$ | $1,10$ | 26 | 4,5 | /6/ |
| Bi (001) | - | $-0,590 \pm 0,005$ | $1,07$ | 28 | 5,3 | /6/ |
| Bi ($01\bar{1}$) | - | $-0,590 \pm 0,005$ | $1,08$ | 27 | 6,5 | /6/ |
| Bi (111) | 4,5 | $-0,655 \pm 0,005$ | $1,03$ | 26 | 5,6 | /6,7/ |

В отличие от монокристаллических электродов из серебра в случае висмута различия в величинах $E_{q=0}$ и $C_{q=0}^{\Gamma}$ выражены менее существенно. Согласно данным таблицы I, различия значений $E_{q=0}$ для граней (001), ($\bar{1}0\bar{1}$) и ($01\bar{1}$) не превышают 20 мВ, а разница между $E_{q=0}$ граней (001), ($\bar{1}0\bar{1}$) и ($01\bar{1}$) и грани (111) доходит до 80 мВ. Заметное отклонение величины $E_{q=0}$ грани (111) от $E_{q=0}$ остальных граней обусловлено, по всех вероятности, различными поверхностными состояниями названных граней, поскольку у поверхностных атомов граней (001), ($\bar{1}0\bar{1}$) и ($01\bar{1}$) существуют незаполненные sp^3 орбитали, а у поверхностных атомов грани (111) все ковалентные связи химически насыщены (sp^3d^2 гибридные орбитали) /8/. При одинаковой незаполненности орбиталей зависимость $E_{q=0}$ от ретикулярной плотности сеток в общем незначительна и наблюдается тенденция уменьшения отрицательного значения $E_{q=0}$ по мере снижения плотности упаковки. Обращаем внимание на то, что ретикулярные плотности сеток у серебра и висмута отличаются весьма существенно и амплитуда их за-

висимости от индекса грани сильно различается. Однако необходимо отметить, что при рассмотрении разности $\Delta E_{q=0}$ двух металлов надо учитывать не только разность работы выхода электрона из металлов в вакуум, но и зависящую от природы металла ориентацию адсорбированных молекул растворителя и нарушение распределения электронной плотности на границе металла при соприкосновении с растворителем. В случае висмута при одинаковой конфигурации s^2p^3 значение $E_{q=0}$ определяется, по-видимому, взаимодействием растворителя с поверхностью электрода.

Таблица 2

Параметры двойного слоя в растворах электролитов со структуроразрушающими анионами

| Анион | Электрод | $E_{\text{мин}}$, В | $\Delta E_{\text{мин}}$, В | $\Delta E_{\text{мин}}/\Delta \lg c$ | Ссылка |
|--------------------|----------|----------------------|-----------------------------|--------------------------------------|--------|
| ClO_4^- | Ag (111) | -0,714 | -0,040 | - | /9/ |
| | Ag (100) | -0,888 | -0,040 | - | /9/ |
| | Bi (111) | -0,710 | -0,055 | -0,040 | |
| | Bi (001) | -0,660 | -0,060 | -0,050 | |
| NO_3^- | Ag (111) | -0,720 | -0,020 | | /10/ |
| | Ag (100) | -0,890 | -0,040 | | |
| NO_2^- | Ag (111) | -0,720 | -0,020 | - | /11/ |
| | Ag (100) | -0,890 | -0,040 | -0,030 | |
| SO_4^{2-} | Ag (111) | -0,730 | -0,030 | - | /12/ |
| | Ag (100) | -0,880 | -0,030 | - | |
| | Bi (111) | -0,685 | -0,030 | -0,010 | |
| | Bi (001) | -0,630 | -0,030 | -0,030 | |
| | | | | | |
| BF_4^- | Bi (111) | -0,680 | -0,025 | -0,030 | |
| | Bi (100) | -0,660 | -0,050 | -0,030 | |

В таблице 2 приведены значения потенциалов диффузного минимума С,Е-кривой $E_{\text{мин}}$ для отдельных граней серебра и висмута в 0,002 М водном растворе кислородсодержащих анионов ClO_4^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , а также и для 0,002 М раствора NaBF_4 , т.е. для анионов с развитой пространственной или планарной

структурой, адсорбция которых в основном определяется структурными эффектами, а роль ковалентных сил является второстепенной.

В этой же таблице приведены разницы между $E_{q=0}$ в 0,002M растворе KF и $E^{\text{мин}}$ в 0,002 M растворах отмеченных выше электролитов $\Delta E^{\text{мин}} = E^{\text{мин}} - E_{q=0}$, а также величины зависимости $E^{\text{мин}}$ от $\lg c$ $\partial E^{\text{мин}} / \partial \lg c$. Из таблицы 2 видно, что значения $\Delta E^{\text{мин}}$ в присутствии анионов SO_4^{2-} в растворе не зависят от химической природы металла, а также от кристаллографии поверхности и обусловлены несимметричным валентным типом электролита (1:2). Необходимо еще отметить, что в случае серебряных электродов $E^{\text{мин}}$ зависит от плотности ступеней роста на поверхности граней, что обусловлено меньшей работой выхода этих участков по сравнению с террасами /12/. Учитывая, что $E_{q=0}$ для Hg в растворах NaClO_4 смещается в отрицательную сторону на величину, близкую к адсорбционным скачкам потенциала ClO_4^- на границе раствор/воздух, то можно предположить, что адсорбция анионов ClO_4^- на сопоставляемых металлах в основном обусловлена структурным выжиманием их из объема раствора на границу раздела фаз и в первом приближении $\Delta E^{\text{мин}}$ не должна зависеть от природы металла. Этот вывод подтверждается данными таблицы 2, незначительная зависимость $\Delta E^{\text{мин}}$ от электродного металла и от кристаллографической структуры поверхности обусловлена неодинаковым изменением скачка потенциала в плотном слое для различных электродов из-за неодинаковой поляризации молекул воды под действием структуроразрушающих ионов /9/, а также некоторой специфической адсорбции анионов ClO_4^- на различных гранях монокристаллов /1, 13/. Согласно данным /1, 13/, адсорбционная активность анионов на грани (100) возрастает в ряду $\text{PF}_6^- < \text{F}^- < \text{ClO}_4^-$ и для грани (110) в ряду $\text{PF}_6^- < \text{ClO}_4^- < \text{F}^-$, а в ряду граней (110) < (100) < (111). В заключение этого раздела необходимо отметить, что в растворах поверхностно-неактивных электролитов (NaF , KF , NaBF_4 , LiClO_4 , NaClO_4 , Na_2SO_4) строение двойного слоя и распределение потенциала на границе раздела электрод/раствор определяется силами электростатической адсорбции, т.е. диэлектрической функцией металла (грани) и растворителя; расстоянием ближайшего подхода ионов к электроду (зависит от структуры и гидратации ионов), а также дискретной трансляционной инвариантностью системы плоскости раздела грань монокристалла /раствор электролита. В

разбавленных растворах в случае водной среды $c \leq 0,005 \text{ M}$, когда постоянная решетки выходящей грани заметно меньше дебаевской длины, дискретной трансляционной инвариантностью системы плоскости раздела можно пренебречь, и информация о структуре кристалла грани будет содержаться в нелокальной диэлектрической функции системы металл-растворитель.

Аналогично рассмотренным выше структуроразрушающим анионам адсорбция алифатических спиртов на поверхности электродов является также результатом структурного "выжимания" молекул из объема раствора индифферентного электролита и сопровождается вытеснением молекул растворителя с поверхности электрода. Возрастание энергии адсорбции молекул воды приводит к уменьшению адсорбции органического вещества и, следовательно, к уменьшению величины константы адсорбционного равновесия B_0 и стандартной энергии адсорбции - ΔG_A° . Если катодный пик адсорбции-десорбции спирта попадает в область потенциалов, в которой строение двойного слоя на различных электродах одинаково, то адсорбция-десорбция спирта должна происходить при одном и том же скачке потенциала в плотной части двойного слоя. Следовательно, для более гидрофильной поверхности потенциалы электрода в рациональной шкале $|E^{\text{макс}} - E_{q=0}|$, соответствующей этому заряду, должны быть меньше, чем для менее гидрофильного электрода /14/. По физическому смыслу различия в значениях $|E^{\text{макс}} - E_{q=0}|$ на металлах должны коррелировать с разностью адсорбционных скачков потенциала воды на них. В таблице 3 приведены значения $|E^{\text{макс}} - E_{q=0}|$, B_0 и $-\Delta G_A^\circ$ для нормального амилового спирта ($n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$) и для изобутилового спирта ($i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$).

Из приведенных в таблице 3 данных видно, что гидрофильность металлов возрастает в ряду $\text{Hg} < \text{Bi} < \text{In-Ga} < \text{Ga}$, а в случае Ag -электродов при переходе от грани (001) к (111) и в случае висмутового электрода при переходе от грани (01 $\bar{1}$) к грани (001). По всей вероятности наименьшая адсорбционная активность грани (111) обусловлена менее активным поверхностным состоянием грани (111), поскольку все поверхностные атомы поверхности грани (111) химически насыщены, а у поверхностных атомов граней (001), ($\bar{1}0\bar{1}$) и (01 $\bar{1}$) существуют ненасыщенные ковалентные связи. В заключение этого раздела отметим, что зависимость адсорбционных характеристик от природы металла и кристаллографической грани в основном

определяется различиями их гидрофильности, а эффекты специфического взаимодействия адсорбата с электродом являются второстепенными.

Таблица 3

Значения параметров адсорбции алифатических спиртов

| Адсорбат | Электрод | $ E_{\text{макс}} - E_{q=0} $, В | V_0 , л/моль | $-\Delta G_A^0$, кДж/моль | Ссылка |
|--|--------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------------|--------|
| н-С ₅ H ₁₁ ОН 0,3 М | Ag (111) | 0,31 | 7,8 | - | /15/ |
| | Ag (100) | 0,35 | 10,7 | - | /15/ |
| н-С ₅ H ₁₁ ОН 0,1 М | Hg | 0,74 | 39,9 | 18,87 | /16/ |
| | Bi (пк) | 0,72 | 28,0 | 17,81 | /17/ |
| | In - Ga | 0,45 | 17,9 | - | /18/ |
| | Ga | 0,32 | - | - | /18/ |
| и-С ₄ H ₉ ОН 0,5 М | Bi (111) | 0,73 | 3,0 | 12,6 | /19/ |
| | Bi (001) | 0,67 | 3,1 | 12,74 | |
| | Bi ($\bar{1}0\bar{1}$) | 0,69 | 4,4 | 13,7 | |
| | Bi (011) | 0,77 | 6,1 | 14,53 | |

Весьма различно обстоит дело с адсорбцией галогенидов на висмуте и серебре. В обоих случаях явно выраженная специфическая адсорбция галогенидов возрастает в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ /20-22/. Аналогично С,Е-кривым для граней монокристалла висмута в присутствии анионов галогенида в растворе /20/, так и на гранях монокристалла серебра можно полную кривую емкости разделить на три части, соответствующие различным адсорбционным состояниям. В отличие от монокристаллических электродов из висмута, для граней (110) и (100) монокристалла серебра наблюдаются два максимума псевдоемкости при адсорбции всех поверхностно-активных галогенидных анионов (данный эффект заметно зависит от природы аниона и грани).

В отличие от висмута, галогенидные анионы проявляют на гранях монокристалла серебра гораздо более повышенную поверхностную активность и их адсорбция приводит к сильной перезарядке поверхности. Однако установленные соотношения в адсорбируемости отдельных анионов на разных гранях висмута и серебра являются величинами специфическими и в стадии ны-

нешних экспериментальных данных и понимания их физической сущности более глубокое раскрытие их сильно затруднено. В заключение этого раздела отметим, что адсорбционная активность монокристаллических электродов из серебра и висмута возрастает с увеличением ретикулярной плотности граней, т.е. в случае серебра в ряду $(110) < (100) < (111)$, а для висмута в ряду $(\bar{1}0\bar{1}) < (001) < (111) < (01\bar{1}) \leq (2\bar{1}\bar{1})$. Для однозначной интерпретации имеющихся экспериментальных данных и для обоснованного выбора модели двойного слоя необходима прецизионная информация об адсорбции частиц на совершенных с кристаллографической точки зрения сопоставляемых гранях монокристалла серебра и висмута, что и будет целью наших дальнейших работ.

В заключение необходимо отметить, что в случае слабого взаимодействия (адсорбция простых органических молекул и структуроразрушающих ионов) обнаруженные эффекты в основном определяются свойствами кристаллографической структуры поверхности, а также конкурирующей адсорбцией молекул растворителя с адсорбатом. В случае сильного взаимодействия специфическая адсорбция анионов Cl^- , Br^- и I^- экспериментальные эффекты преимущественно вызваны электронной конфигурацией металлов, т.е. их химическими свойствами. Отметим при этом, что кристаллическая структура висмута представляет собой лишь слабое искажение простой кубической монокристаллической решетки Браве, в которой кристаллизуется и серебро. Сопоставление электрохимических свойств отдельных граней висмута и серебра показывает, какое поразительно важное значение в определении свойств металла, а также свойств граней металла имеет кристаллическая структура элемента.

Л и т е р а т у р а

1. Hamelin A., Vitanov T., Sevastyanov E., Popov A. // J. Electroanal. Chem., 1983. V. 145. P. 225.
2. Chelouyohan M., Mee C.H.B. // J. Phys. 1982. V. 15. P. 2305.
3. Витанов Т. Автореф. докторской диссертации. София: 1986. С. 6.
4. Vitanov T., Popov A., Sevastyanov E.S. // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 142. P. 283.
5. Valette G. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 224. P. 285.

6. Луст Э.Й., Пальм У.В. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 1265.
7. Архипов А.Н., Иванов Г.А., Налетов В.Л. Полупроводники и диэлектрики. Л.: изд. Ленингр. пед. ин-та. 1974. С.34.
88. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. I. М.: Мир. 1977. С. 280.
9. Vitanov T., Popov A., Sevastyanov E. // J.Electroanalyt. Chem. 1982. V. 144. P.289.
10. Vitanov T., Popov A. // Trans. SAEST. 1975. V. 10. P. 5.
11. Vitanov T., Popov A., Ter-Akopyan M., Sevastyanov E. // J.Electroanalyt. Chem. 1984. V. 171. P. 331.
12. Vitanov T., Popov A. // J.Electroanalyt. Chem. 1983. V. 159. P. 437.
13. Valette G. // J.Electroanalyt. Chem. 1982. V. 138. P. 37.
14. Frumkin A., Damaskin B., Grigoryev N., Bagotskaya I. // Electrochim.Acta. 1974. V. 19. P. 69.
15. Vitanov T., Popov A. // Ext.Abstr. 37th Meeting.Vilnius. 1986. P. 353.
16. Дамаскин Б.Б., Сурвила А.А., Рыбалка Л.Е. // Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 146.
17. Пуллеритс Р.Я., Пальм У.В., Паст В.Э. // Электрохимия. 1969. Т. 5. С. 889.
18. Frumkin A.N., Polianovskaya N.S., Bagotskaya I.A., Grigoryev N.B. // J.Electroanalyt. Chem. 1971. V.33. P.319.
19. Круузимаги А.Л., Луст Э.Й. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. УИИ. Тез.Всесоюзн.смп. Тарту: изд. ТГУ. 1988. С. .
20. Луст К.К., Луст Э.Й., Пальм У.В. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. УИИ. Тез. Всесоюзн. смп. Тарту: изд. ТГУ. 1988. С.
21. Vitanov T., Popov A. // Ext. Abstr. 28th Meeting.Varna. 1977. P.230.
22. Valette G., Hamelin A., Parsons R. // Z. phys. Chem. (N.F.). 1978.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АДСОРБЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ВИСМУТЕ

У.Э.Паст, А.Р.Алумаа, В.Г.Вязртныу
М.М.Карельсон, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

Данная работа посвящена исследованию адсорбционного поведения ряда серусодержащих органических соединений (тиофена (ТФ), тиодифениламина (ТДФА), фенилтиомочевины (ФТМ) и пропилсульфида (ПС)) на висмуте с целью выяснения роли атома серы во взаимодействии молекулы адсорбата с поверхностью электрода. Адсорбция перечисленных соединений изучалась методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода E в широком диапазоне концентраций соответствующих органических веществ $/I/$.

Адсорбция ТФ и ТДФА на висмуте имеет преимущественно физический характер и близка к их ароматическим аналогам, в молекуле которых сера не содержится (бензен, антрацен, ω -аминоантрацен). Близкими являются также все адсорбционные параметры, а увеличение свободной энергии адсорбции при переходе от бензена и антрацена (ω -аминоантрацена) к их серусодержащим аналогам ТФ и ТДФА как в водной, так и в бутанольной средах составляет лишь 0,8–3,4 кДж/моль. По-видимому, отсутствие явно выраженного непосредственного взаимодействия атома серы в молекулах ТФ и ТДФА с поверхностью металла является результатом участия свободной электронной пары атома серы в этих молекулах в образовании общей молекулярной π -электронной орбитали. Адсорбционные параметры и форма C, E -кривых при адсорбции на висмуте ПС также говорят об относительно небольшом вкладе атома серы в суммарную поверхностную активность соединения.

Экспериментально установлено сильное специфическое взаимодействие молекул тиомочевины (ТМ) с поверхностью висмутового электрода $/2/$. В общем аналогичным является также адсорбционное поведение ФТМ на висмуте. Причинами некоторого усиления адсорбционной активности ФТМ по сравнению с ТМ являются, по всей вероятности, такие адсорбционные факторы, как структурное выжимание фенильной группы из объема раствора и ее π -электронное взаимодействие с поверхностью металла.

Для ТМ и ФТМ определяющим ориентацию и тем самым способствующим взаимодействию ее молекул с поверхностью электрода фактором являются взаимодействия аминогрупп с молекулами растворителя. При адсорбции тетраметилтиомочевины (ТТМ) на ртути /3/ этот фактор подавлен и ее адсорбционное поведение качественно отличается от ТМ.

Из сопоставления адсорбционного поведения серусодержащих органических соединений на висмутовом электроде следует, что вклад атома серы в адсорбционную активность молекулы адсорбата возрастает в следующем ряду: сера в ароматических циклах (ТФ, ТДФА) < сера в органических сульфидах (ПС) < сера в молекулах ТМ и замещенных ТМ. Как показывали проведенные в данной работе методом ППДП/2 квантовохимические расчеты, этот ряд не может быть объяснен только донорно-акцепторными свойствами молекул адсорбата. В определении адсорбционной активности серусодержащих органических соединений наряду с взаимодействием атома серы с поверхностью электрода могут играть существенную роль также такие факторы, как наличие в молекуле других полярных групп и их взаимодействие с полярной средой, соотношение между полярными группами и углеводородной цепью в молекуле, структурное выжимание молекул адсорбата из объема раствора и др.

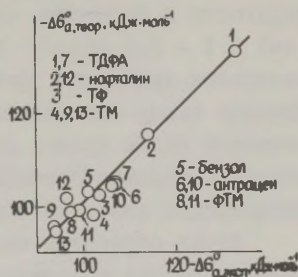
В рамках данной работы для определения индивидуальных вкладов отдельных элементарных процессов в общую свободную энергию адсорбции ΔG_A^0 для незаряженной поверхности висмутового электрода проведено исследование корреляционной зависимости величины ΔG_A^0 для разных органических серусодержащих и ароматических соединений от соответствующих квантовохимических индексов реакционной способности. Эти индексы получены исходя из результатов расчета исследованных молекул адсорбата и растворителя методами ППДП/2, МПДП и АМ1. Согласно количественной теории граничных молекулярных орбиталей /4/ и при соблюдении линейности свободных энергий адсорбции (ЛСЭ) на данной поверхности можно вывести следующее уравнение

$$-\Delta G_A^0 = \Delta G_A^{0,0} + \rho_1 \sum_{i \in A} \frac{c_i^2}{\alpha_F - \epsilon_A} + \rho_2 \sum_{k \in A} \frac{c_k^2}{\alpha_B - \epsilon_A} + \rho_3 \sum_{i \in A} \frac{c_i^2}{\alpha_F - \epsilon_B},$$

где $\Delta G_A^{0,0}$ обозначает свободный член, связанный с разложением ЛСЭ, c_i , c_k , c_i — коэффициенты высшей занятой МО на центрах донорно-акцепторного взаимодействия молекул адсорбата или растворителя с поверхностью металла, α и ϵ — энергии низшей вакантной и высшей занятой МО соответствующих соединений (А

обозначает адсорбат, S – растворитель и F – поверхность). Множители ρ_1 , ρ_2 и ρ_3 являются факторами соответствия между свободной энергией и стоящими под знаками суммы коэффициентами суперделокализации /4/, отражающие чувствительность энергий адсорбции на данной поверхности и в данном растворителе от электронной структуры адсорбата. Второй член в уравнении соответствует донорно-акцепторному взаимодействию между поверхностью и адсорбатом, третий – взаимодействию между молекулами растворителя и адсорбата в центрах адсорбции, а последний учитывает десольватацию поверхности при адсорбции. Установлено, что на границе раздела висмут/раствор представленное уравнение хорошо аппроксимируется прямой линией (рис.) для ряда серусодержащих и ароматических соеди-

Рис. Зависимость между рассчитанной и экспериментальной стандартными энергиями адсорбции на следующих границах раздела: висмут/водный раствор (1–5), висмут/этанольный раствор (6–7), висмут/пропанольный раствор (8–9), висмут/бутанольный раствор (10–13).



нений (бензол, нафталин, антрацен, ТМ, ФТ, ТДФА) в разных растворителях (вода, этанол, пропанол, бутанол) с коэффициентом корреляции $r = 0,978$ и стандартным отклонением $s = 2,8$ кДж/моль. Исходя из приведенной зависимости вытекает, что ТФ на поверхности висмута адсорбируется в виде π -комплекса с участием всех кольцевых атомов.

Л и т е р а т у р а

1. Паст У.Э., Алуама А.Р., Пальм У.В. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 571.
2. Пальм У.В., Дамаскин Б.Б. // Итоги науки. Электрохимия. 1977. Т. 12. С. 99.
3. Ikeda O., Jimbo H., Tamura H. // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 137. P. 127.
4. Fukui K. Theory of Orientation and Stereoselection. Berlin: Springer Verlag. 1975.

АДСОРБЦИЯ РОДАНИД-ИОНОВ НА СЕРЕБРЕ

В.Н.Паутов

Новосибирский электротехнический институт

Процесс адсорбции роданид-ионов изучен методом импеданса при потенциалах, расположенных отрицательнее равновесного потенциала образования фазы труднорастворимого соединения AgSCN , а также вблизи равновесного потенциала. Зависимость активного R_z и реактивного X_z компонентов импеданса ячейки изучена в диапазоне частот 20–100000 Гц при постоянных значениях потенциала в области $E = -0,2 - +0,15$ В нвэ на серебряном электроде со срезающим устройством для обновления поверхности в растворе, содержащем 0,03 – 0,3 моль/л NaSCN (хч) и $I = 0,9$ моль/л Na_2SO_4 (осч). Измерение частотной зависимости импеданса проводилось через 1 минуту после среза. Разница между величинами импеданса, снятыми на 30-й и 120-й секундах после среза, составляла 4–7 %. Эксперимент осуществлялся с помощью прибора Х-207, приспособленного для быстрой регистрации значений компонентов импеданса $/I/$.

Метод обработки частотных зависимостей импеданса ячейки включал расчет сопротивления электролита R_e путем экстраполяции величины компонента R_z относительно I/ω , расчет емкости двойного слоя C_d путем экстраполяции величины $X_z / [\omega \cdot (R_e^2 + X_z^2)]$ относительно I/ω , где $R_e = R_z - R_e$, и расчет компонентов импеданса электродной реакции при разных частотах ω по уравнениям

$$R = R_e / [1 - 2\omega C_d X_z + \omega^2 C_d^2 (R_e^2 + X_z^2)], \quad (1),$$

$$X = [X_z - \omega C_d (R_e^2 + X_z^2)] / [1 - 2\omega C_d X_z + \omega^2 C_d^2 (R_e^2 + X_z^2)]. \quad (2).$$

Форма полученных частотных зависимостей активного R и реактивного X компонентов импеданса электродной реакции соответствует адсорбции с двумя стадиями переноса электричества с двумя адсорбционными состояниями. На кривой (X, R) на высоких и средних частотах наблюдается часть круга с максимумом при 200–300 Гц в концентрированных растворах, на низких частотах наблюдается резкий рост реактивного компонента X с понижением частоты, так что $X \gg R$. Поэтому можно предположить, что в условиях проведения опыта самостоятельная фаза роданистого серебра еще не образуется, однако на поверхности

серебряного электрода существуют в адсорбированной форме частицы $\text{SCN}_{\text{ад}}$ и $\text{AgSCN}_{\text{ад}}$ с активностью a_1 и a_2 , соответственно. Первой и второй стадиям адсорбции соответствуют коэффициенты переноса электричества n_1, n_2 и коэффициенты потенциальной зависимости f_1, f_2 .

Уравнение импеданса двухстадийной адсорбции содержит 7 частотно-независимых групп $\Gamma_I - \Gamma_7 / 2$. Адсорбционную емкость импеданса характеризуют отношения групп Γ_I / Γ_4 и Γ_5 / Γ_7 . В зависимости от соотношения потоков обмена в первой и во второй стадиях адсорбции (v_{01} и v_{02} , соответственно) и от соотношения равновесных активностей двух видов адсорбата (\bar{a}_1 и \bar{a}_2) имеют место следующие выражения /3/. В случае отношения Γ_I / Γ_4 , если $v_{01} \gg v_{02}$, то

$$\Gamma_I / \Gamma_4 = a_1 n_1 f_1 F^2 / RT, \quad (3),$$

если $v_{01} \ll v_{02}$, то

$$\Gamma_I / \Gamma_4 = a_2 n_2 f_2 F^2 / RT. \quad (4).$$

В случае отношения Γ_5 / Γ_7 , если $\bar{a}_1 \gg \bar{a}_2$, то

$$\Gamma_5 / \Gamma_7 = a_1 n_1 f_1 F^2 / RT, \quad (5),$$

если $\bar{a}_1 \ll \bar{a}_2$, то

$$\Gamma_5 / \Gamma_7 = a_2 (n_1 + n_2) (f_1 + f_2) F^2 / RT. \quad (6).$$

Величины Γ_I / Γ_4 были рассчитаны в области частот 2–30 кГц (выше частоты максимума) по уравнению

$$d(X\sqrt{\omega})/d(1/\sqrt{\omega}) = \Gamma_4 / \Gamma_I. \quad (7).$$

Для расчета величин Γ_5 / Γ_7 в области частот 20–80 Гц (ниже частоты максимума) использовано уравнение

$$d(X\sqrt{\omega})/d(1/\sqrt{\omega}) = \Gamma_7 / \Gamma_5. \quad (8).$$

Из таблицы видно, что общее количество адсорбата увеличивается с потенциалом и концентрацией роданида в растворе. Значения Γ_5 / Γ_7 превышают значения Γ_I / Γ_4 в 2–3 раза при концентрации роданида 0,03–0,1 моль/л и в 8–9 раз при 0,3 моль/л. Это свидетельствует, согласно уравнениям (3)–(6), о том, что $a_2 > a_1$, причем преобладание a_2 увеличивается с концентрацией роданид-ионов в растворе.

Увеличение количества адсорбата влияет на величину емкости двойного слоя. При изменении потенциала от –0,2 В до

Таблица

Зависимость параметров адсорбции - отношений групп Γ_I/Γ_4 и Γ_5/Γ_7 от потенциала E при различных концентрациях ионов роданида в растворе

| $\Gamma_I/\Gamma_4, \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ | | | $\Gamma_5/\Gamma_7, \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ | | | $E, \text{ В нвэ}$ |
|---|-------|-------|---|-------|-------|--------------------|
| 0,03 М | 0,1 М | 0,3 М | 0,03 М | 0,1 М | 0,3 М | |
| 42 | 70 | 60 | 136 | 182 | 500 | - 0,20 |
| 51 | 68 | 55 | 136 | 190 | 535 | - 0,10 |
| 61 | 83 | 100 | 134 | 250 | 800 | 0,00 |
| 79 | 100 | 110 | 155 | 286 | | + 0,10 |
| 82 | 111 | 200 | 167 | | | + 0,15 |

+ 0,15 В C_d меняется от 16 до 31 $\text{мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ (0,3 М SCN^-), от 13 до 19 $\text{мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ (0,1 М SCN^-) и практически не меняется в 0,03 М растворе. Факт увеличения емкости двойного слоя с количеством адсорбата отмечался ранее при адсорбции ионов серебра на золоте /2/ и в системе Ag/Ag^+ /4/.

Л и т е р а т у р а

1. Новицкий С.П., Буренков И.И., Волошин А.А., Дрьев О.А. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII. Тез. докл. Всесоюз. симпоз. Тарту: Изд. ТГУ, 1985. С. 245.
2. Паутов В.Н., Бек Р.Д. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII. Тез. докл. Всесоюз. симпоз. Тарту: Изд. ТГУ, 1985. С. 257.
3. Паутов В.Н. Деп. в ОНИИТЭХим, Черкассы. № 847 - XII - 86.
4. Паутов В.Н. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VI. Тез. докл. Всесоюз. симпоз. Тарту: Изд. ТГУ, 1981. С. 283.

АДСОРБЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИДИНА И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА ЛАТУНИ

А.В.Певнева, И.М.Гимашева

Пермский государственный университет им.А.М.Горького

Изучен механизм катодного восстановления азотной кислоты на латунном электроде (Л 62), адсорбция диэтиламиноэтилового эфира п-(9-акридил)-аминобензойной кислоты (ДЭАК).

Зависимость дифференциальной емкости электрода во всей исследованной области концентраций азотной кислоты (0,05+2,0 моль/л) независимо от способа обработки поверхности имеет экстремальный характер с максимумом емкости при 0,0В (н.в.э.). Введение возрастающих количеств ДЭАК снижает максимум до исчезновения при 10^{-4} моль/л. Аналогичное влияние оказывает увеличение частоты переменного тока. Напротив, с ростом концентрации кислоты обнаруживается увеличение высоты максимума.

ДЭАК, адсорбируясь, снижает емкость электрода до постоянного значения при 10^{-4} моль/л. Осуществлен расчет степени заполнения электрода по модели двух параллельных конденсаторов в измерениях при 20 кГц. Изотерма адсорбции ДЭАК имеет S-образный вид, наиболее четко выраженный при отрицательных потенциалах. Кривая линейизуется в полулוגарифмических координатах и хорошо описывается уравнением Фрумкина при значении аттракционной постоянной $a=1,5$ и константы адсорбционного равновесия $B=13360 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Изучена зависимость степени заполнения от потенциала электрода при различных концентрациях ДЭАК. Сделан вывод о хемосорбции ДЭАК на латуни в азотной кислоте.

Катодные поляризационные кривые (КПК) латуни в азотной кислоте имеют сложный вид, повторяющий кривые для медного электрода. Выделены три участка КПК со следующими параметрами 1 - $E=0,20+0,05\text{В}$, $v_K=0,15+0,20\text{В}$; 2 - $E=0,05+-0,10\text{В}$, $v_K=0,08+0,10\text{В}$; 3 - $E=-0,10+-0,30\text{В}$, $v_K=0,2+0,5\text{В}$. С помощью анализа частотных зависимостей импеданса проанализирован катодный процесс восстановления азотной кислоты. При построении годографа импеданса, сравнении значений поляризационного сопротивления из переменного и постоянноточковых измерений, определении порядка реакции по ионам водорода, проведении опытов с

вращающимся латунным дисковым электродом показано, что во всех случаях процесс многостадийен. Наблюдается изменение механизма при переходе от первого участка ко второму и третьему. В последнем случае процесс может быть описан одним маршрутом реакции с изменением лимитирующей стадии при переходе к более отрицательным потенциалам. В обоих случаях замедлена стадия, связанная с переносом заряда. Кинетические уравнения, полученные при условии малых степеней заполнения поверхности и адсорбции по Ленгмюру, объясняют опытные порядки реакции, если допустить участие азотной кислоты в молекулярной форме, что маловероятно. Кроме того, наклон v_K согласуется с экспериментальным только для области высоких отрицательных потенциалов. Если адсорбция оксида азота (4) описывается изотермой Темкина, получаем результаты, согласующиеся с опытными при $E = 0,05 + -0,30 В$. Для первого участка предполагается лимитирующей стадией образования хемосорбированного слоя кислорода и катализатора катодной реакции – азотистой кислоты. Последняя далее восстанавливается до оксида азота (2), который, как показала ИК-спектроскопия, является единственным газообразным продуктом процесса при малых поляризациях.

Рассматривается возможность восстановления ионов водорода при достаточно высоких катодных потенциалах. Анализируется механизм, предполагающий замедленную стадию переноса заряда при образовании адсорбированного водорода (3 участок). При более положительных потенциалах скорость определяет химическая реакция взаимодействия адсорбированного атомарного водорода с азотной кислотой. Кинетические расчеты не подтвердили возможность протекания данного процесса на латунном электроде в азотной кислоте.

ДЭАК оказывает существенное тормозящее влияние на катодную реакцию, принимая непосредственное участие в ней. Обнаружено изменение состава газообразных продуктов, в частности появляется оксид азота (I). Предлагается схема участия ДЭАК в процессе восстановления азотной кислоты и разрушения в результате автокаталитического цикла с участием протонированной формы ДЭАК.

Результаты данной работы могут быть использованы для целенаправленного подбора и синтеза ингибиторов коррозии меди и ее сплавов в азотной кислоте, когда катодный процесс полностью контролирует растворение металла.

О ПРИРОДЕ ТОРМОЖЕНИЯ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНОВ НА МЕТАЛЛАХ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ

О.А.Петрий, Т.Я.Сафонова, Ш.Ш.Хидиров

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Явление торможения анодных процессов на платиновых металлах при хемосорбции кислорода хорошо известно и изучено достаточно подробно (см., например, /1/). Значительно меньше внимания уделено явлению торможения катодных процессов, которое наблюдалось для целого ряда систем при больших заполнениях поверхности адсорбированным водородом /2,3/. В наиболее яркой форме такое торможение получено при электровосстановлении анионов NO_3^- и NO_2^- на платине в кислых и щелочных средах в работах Хораньи и сотр. /4,5/, однако природа торможения выяснена не была. В недавней работе Коккинидиса и сотр. /6/ также отмечалось подобное явление при электровосстановлении Cr(VI) и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, хотя в этих системах торможение было выражено менее сильно. В настоящей работе была поставлена цель изучить более детально процесс торможения при электровосстановлении анионов на Pt и Pd.

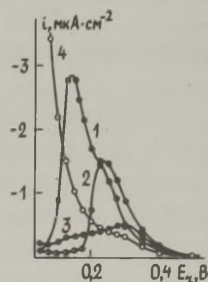
Измерения проводились на платинированном и палладированном платиновых электродах. Потенциал E_r измерялся относительно обратимого водородного электрода в том же растворе.

Были измерены циклические потенциодинамические кривые и стационарные поляризационные потенциостатические кривые в растворах H_2SO_4 и NaOH с добавками NaNO_3 . Некоторые результаты измерений на Pt/Pt-электроде представлены на рис. Ток электровосстановления NO_3^- на Pt в кислых растворах наблюдается при E_r 0,1 – 0,5 В, т.е. в области адсорбции водорода. На кривой видны два максимума, положение которых идентично положению водородных максимумов на потенциодинамической кривой в растворе H_2SO_4 . При $E_r \approx 0,1$ В происходит резкое торможение процесса. В щелочных растворах наблюдается лишь один максимум при $E_r \approx 225$ мВ, а торможение процесса начинается уже при $E_r \approx 0,2$ В. На Pd-электроде в 1 N H_2SO_4 электровосстановление NO_3^- протекает при тех же потенциалах, что и на Pt в кислых растворах, а при $E_r \approx 0,1$ В наблюдается торможение процесса.

Ток в максимуме кривой восстановления NO_3^- на Pt в 1 N

H_2SO_4 прямо пропорционален концентрации NO_3^- , что свидетельствует о первом порядке реакции по ионам NO_3^- . Изучение влияния pH на скорость процесса электровосстановления показало,

Рис. Зависимости стационарного тока электровосстановления NO_3^- от потенциала Pt/Pt-электрода в растворах 1 N H_2SO_4 + 0,1 N NaNO_3 (1), 1 N NaOH + 0,1 N NaNO_3 (2), 1 N H_2SO_4 + 0,1 N KNO_3 + $2 \cdot 10^{-3}$ N CuSO_4 (3) и Pt/Pt-электрода, покрытого адатомами Cu, в растворе 1 N H_2SO_4 + 0,1 N NaNO_3 (4).



ло, что в кислой среде в области более катодного максимума ток электровосстановления уменьшается с ростом pH раствора. В щелочных растворах зависимость тока в области максимума от pH раствора почти не наблюдается, однако, с уменьшением pH потенциал, при котором происходит торможение процесса, сдвигается в катодную сторону.

Было проведено исследование влияния Cs^+ , La^{3+} , Cd^{2+} и адатомов меди на процесс электровосстановления NO_3^- на Pt-электроде в кислой среде. Найдено, что катионы Cs^+ мало влияют на ход кривой восстановления, однако, La^{3+} и особенно Cd^{2+} существенно снижают скорость процесса. Адаты Cu резко уменьшают скорость процесса электровосстановления при малых заполнениях поверхности Pt водородом, однако, в области торможения наблюдается сильное возрастание тока, т.е. эффект торможения исчезает. Можно предположить, что в этой области процесс электровосстановления протекает на адатомах Cu по другому механизму.

На анодном ходе циклических потенциодинамических кривых, измеренных на Pt и Pd электродах в растворах с добавками NO_3^- , наблюдается уменьшение тока десорбции водорода, что связано с протеканием катодного процесса электровосстановления NO_3^- . В кислородной области наблюдаются максимумы, по-видимому, связанные с окислением продуктов восстановления NO_3^- . В то же время поляризационные кривые электровосстановления, полученные после введения NO_3^- при потенциалах 0,05 и 0,5 В, мало отличаются друг от друга. Этот результат показывает, что спад тока нельзя объяснить адсорбцией про-

дуктов электровосстановления NO_3^- . Вероятно, процесс электровосстановления протекает путем взаимодействия анионов и атомов адсорбированного водорода. При этом предположении, принимая наличие нескольких типов центров адсорбции водорода, можно представить суммарную кривую суперпозицией кривых, относящихся к разным типам центров, на каждом из которых ток пропорционален произведению $\theta_{\text{H}}(1 - \theta_{\text{H}})$. Однако при этом возникают осложнения, связанные с тем, что заполнения поверхности NO_3^- очень малы, особенно в щелочной среде. Кроме того, остается непонятной низкая активность слабосвязанного водорода в сильно щелочной среде.

При введении NO_3^- в контакт с электродом при разомкнутой цепи сдвига потенциала практически не наблюдается, что свидетельствует о слабой адсорбируемости этого иона. После поляризации платины при потенциалах электровосстановления NO_3^- кислородный участок потенциодинамической кривой отличается от наблюдаемого в растворе фона. Это свидетельствует об адсорбции продуктов электровосстановления NO_3^- на платине.

Л и т е р а т у р а

1. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир. 1967.
2. Vassiliev Yu.B., Bagotzky V.S., Khazova O.A., et.al. // *Electrochim. Acta*. 1981. V. 26. P. 545.
3. Мюллер Л., Некрасов Л.Н. // Докл. АН СССР. 1964. Т.157. № 2. С.416.
4. Horanyi G., Rizmayer E.M. // *J.Electroanalyt.Chem*. 1982. V. 140. P. 347.
5. Horanyi G., Rizmayer E.M. // *J.Electroanalyt.Chem*. 1985. V. 188. P. 265.
6. Kokkinidis G., Sazon D. // *J. Electroanalyt. Chem*. 1987. V. 237. P. 137.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НА ЧИСТОМ И МОДИФИЦИРОВАННОМ АДАТОМАМИ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

О.А.Петрий, Н.В.Смирнова

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

Вопросы электрохимического и адсорбционного поведения этиленгликоля и продуктов его неполного окисления на платиновом электроде изучались довольно широко /1/, однако, влияние адатомов на эти процессы исследовано мало.

Сочетанием метода измерения сдвига потенциала, наблюдающегося при введении при разомкнутой цепи Pt электрода, имеющего исходный потенциал в области 0,05-1,0В, в контакт с раствором этиленгликоля, с последующим измерением анодной вольтамперной кривой было установлено, что этиленгликоль адсорбируется с образованием двух типов хемосорбированных частиц. На анодных потенциодинамических кривых, снятых после промывок фоновым раствором ($\text{In H}_2\text{SO}_4$), этим частицам отвечают два пика окисления: при потенциалах $E_r = 0,73-0,75\text{В}$ (относительно обратимого водородного электрода в том же растворе) и в кислородной области потенциалов. Соотношение количеств этих прочно хемосорбированных веществ (ПХВ) определяется потенциалом начала адсорбции. При проведении при заданном потенциале из раствора этиленгликоля (0,5М) на электроде адсорбируются только частицы типа I, причем значительно больше, чем при разомкнутой цепи. ПХВ типа II практически не гидрируются, а ПХВ типа II гидрируются лишь частично. Введение этиленгликоля при потенциалах водородной области сопровождается его гидрированием с образованием углеводов. Таким образом, адсорбционное поведение этиленгликоля на Pt электроде сходно с поведением одноатомных спиртов с числом углеродных атомов ≥ 2 , адсорбция которых так же протекает с гидрированием, дегидрированием и сопровождается образованием ПХВ двух типов /2/. Однако, ПХВ типа II для них подвергается гидрированию полностью, а адсорбция при поляризации приводит к накоплению ПХВ обоих типов.

Модифицирование Pt/Pt электродов проводилось из растворов 10^{-2}М $\text{SnSO}_4 + \text{In H}_2\text{SO}_4$ при $E_r = 0,25\text{В}$. На модифицированных оловом электродах адсорбция этиленгликоля так же сопровождается дегидрированием и гидрированием молекулы, но про-

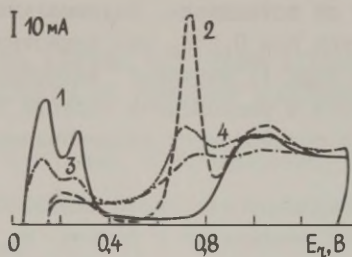


Рис. Анодные потенциодинамические кривые Pt/Pt (1,2) и модифицированного оловом ($\Theta_{\text{Sn}}=0,55$) (3,4) электродов; 1,3-фоновые кривые, 2,4-ПХВ адсорбировано из раствора 0,5М этиленгликоля в условиях разомкнутой цепи при $E_r=0,3\text{В}$.

цесс гидрирования затруднен по сравнению с чистой Pt. Из потенциодинамических кривых и кривых заряжения модифицированных электродов можно заключить, что адатомы оказывают существенное влияние на характер и количество ПХВ. По мере увеличения Θ_{Sn} количество ПХВ уменьшается, окисление их начинается на 0,2В раньше, чем на чистой Pt, а область потенциалов окисления значительно расширяется (рис.).

Из стационарных поляризационных кривых в растворе этиленгликоля видно, что в области потенциалов 0,2-0,5В адатомы ускоряют реакцию окисления. При $\Theta_{\text{Sn}}=0,5-0,8$ эффект ускорения достигает 2 - 2,5 порядков.

В щелочных растворах на модифицированных оловом электродах так же наблюдается ускорение процесса окисления этиленгликоля примерно на 1,5 порядка.

Присутствие катионов Ca^{2+} в растворе не оказывает практически никакого влияния на процесс стационарного окисления этиленгликоля. Адатомы свинца при низких анодных потенциалах проявляют лишь небольшое ускоряющее действие в кислых растворах, но в щелочных эффект ускорения при $\Theta_{\text{Pb}}=0,75$ достигает почти двух порядков.

Щавелевая кислота, как и этиленгликоль, адсорбируется на Pt с дегидрированием, о чем свидетельствуют кривые сдвига потенциала электрода при введении щавелевой кислоты. Однако, этот процесс протекает значительно более медленно, чем в случае этиленгликоля. При адсорбции щавелевой кислоты образуется два типа ПХВ, потенциалы окисления которых примерно совпадают с аналогичными для этиленгликоля. Соотношение ПХВ

обоих типов зависит от потенциала. Максимальная адсорбция ПХВ типа I наблюдается при 0,25В. Это вещество практически не гидрируется. ПХВ типа II начинает адсорбироваться при $E_r > 0,3В$ и окисляется в кислородной области потенциалов. ПХВ типа II частично подвергается гидрированию, превращаясь в ПХВ типа I.

Адаптомы олова тормозят окисление щавелевой кислоты, причем эффект торможения возрастает с ростом θ_{Sn} . Катионы Ca^{2+} при малых концентрациях не оказывают существенного влияния на скорость окисления щавелевой кислоты, однако при концентрации $10^{-1}M$ они связывают щавелевую кислоту, образуя комплексные ионы и тем самым тормозя процесс.

Таким образом, адаптомы олова, которые значительно ускоряют электроокисление метанола на Pt /3-5/, являются также эффективными катализаторами электроокисления этиленгликоля, причем в их присутствии ускоряется как стационарный процесс, так и облегчается электроокисление продукта хемосорбции. Природа этого интересного эффекта остается не выясненной. Хотя наиболее убедительное его объяснение может быть дано на основе гипотезы бифункционального катализа /7/, следует также учитывать и результаты /6/ по влиянию олова и на состояние платиновых центров поверхности, что может быть зафиксировано с помощью ЭСХА.

Л и т е р а т у р а

1. Казаринов В.Е., Хорани Д., Васильев Ю.Б., Андреев В.Н. // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1985. Т. 22. С. 62.
2. Подловченко Б.И., Петрий О.А., Фрумкин А.Н. // Докл. АН СССР, 1963. Т. 153. С. 379.
3. Михайлова А.А., Осетрова Н.В., Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. // Электрохимия, 1976. Т. 12. С. 1191; 1977. Т. 13. С. 1257.
4. Shibata M., Motao S. // J. Electroanalyt. Chem. 1976. V. 69. P. 429; 1979. V. 98. P. 195.
5. Bittins-Cattaneo B., Wasita T. L. // J. Electroanalyt. Chem. 1987. V. 238. P. 151
6. Katayama A. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 376.
7. Проблемы электрокатализа. / Под. ред. Багоцкого В.С. М.: Наука, 1981.

ЗАВИСИМОСТЬ ВЛИЯНИЯ АДСОРБЦИИ АДАМАНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ ОТ pH РАСТВОРА НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНОВ

М.И.Подгорная, Н.В.Федорович, Е.В.Стенина

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Скорость реакции восстановления анионов резко уменьшается при адсорбции двумерных конденсированных слоев органических соединений. При этом наблюдается сильное ингибирование восстановления анионов первой группы – аниона персульфата и других, кинетика которых определяется медленностью переноса электронов, и практически полное торможение электровосстановления анионов второй группы – анионов пербромата, бромата и других, в лимитирующей стадии разряда которых участвуют электроны и доноры протонов /1/. Более значительное ингибирование скорости восстановления анионов первой и второй групп при адсорбции двумерных конденсированных слоев органических веществ по сравнению с влиянием обычных адсорбционных слоев органических соединений связано с иным механизмом их влияния на электродные процессы, а именно, с перемещением зоны реакции на границу двумерный конденсированный слой/раствор /1/. В этом случае снижение скорости электрохимической реакции обусловлено как малой вероятностью туннелирования электрона через конденсированный слой /2/, так и изменением протоно-донорных свойств доноров протона в связи с перемещением зоны реакции /3/. Однако, при уменьшении pH органического вещества появляется возможность участия молекул конденсированного слоя в качестве доноров протона в элементарном акте реакции восстановления анионов второй группы /2-3/.

Если двумерные конденсированные слои формируются из молекул поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ), обладающих протоно-донорными свойствами, то при изменении pH раствора следует ожидать существенного изменения как свойств, так и эффектов действия двумерных конденсированных слоев на кинетику восстановления анионов.

Адамантанкарбоновая кислота ($I-AdCOOH$) в 1 M и 10^{-2} M растворах сульфата натрия формирует на границе электрод/раствор двумерный конденсированный слой при $pH = 4,0 + 4,6$. При увеличении pH до 5,5 конденсированная структура, которая

свойственна адсорбционному слою I-AdCOOH в более кислых растворах, полностью разрушается. Это следует из изменения формы С,Е-кривых, которые характерны для веществ с низкой поверхностной активностью: исчезают резкие скачки емкости при потенциалах адсорбции/десорбции, и емкость в области потенциалов адсорбции возрастает. Эти изменения связаны с тем, что в растворах с pH 5,5 адсорбционный слой на электроде формируется из анионов I-адамантанкарбоновой кислоты.

В соответствии с изменением состава и структуры адсорбционного слоя при изменении pH в растворах 10^{-2} М Na_2SO_4 + $2 \cdot 10^{-4}$ М I-AdCOOH наблюдается и изменение эффекта ингибирования реакции восстановления персульфат-аниона: при pH = 4,0 + 4,6 скорость реакции сильно уменьшена во всей области потенциалов адсорбции I-AdCOOH, как и в случае других производных адамантана, образующих конденсированные слои. При возрастании pH раствора до 5,5 наблюдается резкое уменьшение ингибирования реакции.

В случае восстановления аниона пербромата область адсорбции неизменного по структуре конденсированного слоя и область потенциалов его сильного тормозящего действия на скорость реакции не совпадают (рис.). Действительно, при pH=4,6 область потенциалов полного торможения реакции в два раза уже области потенциалов адсорбции двумерного конденсированного слоя I-AdCOOH. Следует отметить, что указанное несовпадение области адсорбции неизменного по структуре конденсированного слоя и области потенциалов его тормозящего действия на электродные реакции наблюдается впервые. Очевидно, что в области потенциалов полного торможения реакции

Рис.а. Кривые дифференциальной емкости в растворах: 10^{-2} М Na_2SO_4 (1); 10^{-2} М Na_2SO_4 + $2 \cdot 10^{-4}$ М I-AdCOOH (2-4) (2 - pH=4,6; 3 - pH=4; 4 - pH=5,5).

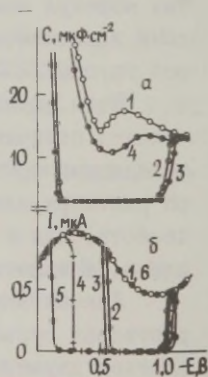


Рис.б. Поляризационные кривые восстановления $2 \cdot 10^{-4}$ М LiBrO_4 в присутствии 10^{-2} М Na_2SO_4 (1) с добавками $2 \cdot 10^{-4}$ М I-AdCOOH (2-6) (2 - pH=4,6; 3 - pH=4,4; 4 - pH=4,2; 5 - pH=4; 6 - pH=4,8).

восстановления пербромат-аниона, которое отвечает отрицательным зарядам поверхности электрода, ни адсорбированные на конденсированном слое ПАОВ молекулы воды, ни молекулы $I-AdCOOH$, образующие двумерный конденсированный слой, не выступают в качестве доноров протона. При менее отрицательных потенциалах при неизменности структуры конденсированного слоя не наблюдается ингибирование реакции восстановления пербромат-аниона, что можно объяснить лишь изменением протоно-донорных свойств адсорбированных молекул $I-AdCOOH$ и возможностью в связи с этим участия $I-AdCOOH$ в качестве донора протона в элементарном акте разряда аниона BrO_4^- . Более легкое отщепление протона в этой области потенциалов, вероятно, может быть обусловлено его электростатическим отталкиванием от положительно заряженной поверхности электрода. Такое изменение протоно-донорных свойств адсорбированных молекул $I-AdCOOH$ не сопровождается перестройкой адсорбционного слоя, на что указывает постоянство предельной емкости при полном заполнении поверхности $I-AdCOOH$. Различное влияние двумерного конденсированного слоя адамантанкарбоновой кислоты на реакцию восстановления пербромат-аниона при различных потенциалах зависит также от pH раствора: уменьшение pH раствора, которое снижает протоно-донорные свойства адсорбированных молекул $I-AdCOOH$, приводит к расширению области торможения реакции, и при pH=4 наблюдается полное совпадение областей потенциалов адсорбции $I-AdCOOH$ и торможения исследуемой электрохимической реакции. При переходе к более высоким значениям pH 4,8 исчезает эффект полного торможения реакции разряда аниона пербромата, что связано с отсутствием при этих pH раствора конденсированного слоя на поверхности электрода.

Л и т е р а т у р а

1. Дамаскин Б.Б., Некрасов Л.Н., Петрий О.А., Подловченко Б.И., Стенина Е.В., Федорович Н.В. Электродные процессы в растворах органических соединений. М.: Изд. МГУ, 1985.
2. Федорович Н.В., Дамаскин Б.Б., Стенина Е.В., Бениаминова С.М. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 1413.
3. Федорович Н.В., Стенина Е.В., Дамаскин Б.Б., Гирля Л.Н. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 995.

ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ В ПРИСУТСТВИИ НА ПОВЕРХНОСТИ АДАТОМОВ СЕРЕБРА

В.И.Подловченко, Е.А.Колядко

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Присутствие на поверхности металлов группы платины адатомов серебра существенно влияет на структуру двойного электрического слоя и характер адсорбции водорода и кислорода /1,2/. Представляло интерес установить изменение положения потенциала нулевого заряда в зависимости от степени занятости поверхности адатомами серебра, а также изучить некоторые особенности взаимного влияния адсорбции кислорода и серебра.

Предложен метод определения потенциала нулевого полного заряда (п.н.п.з.) дисперсных электродов в присутствии на их поверхности адатомов постороннего металла на примере электролитических осадков (э.о.) Pt и Rh при адсорбции на них серебра (раствор фона $I \text{ N } Na_2SO_4 + 0,01 \text{ N } H_2SO_4$). Предполагается, что электрод и в присутствии адатомов постороннего металла ведет себя как водородный, происходит практически полный перенос заряда адсорбирующегося иона на электрод и адатомы принадлежат к металлической обкладке двойного слоя. Используя терминологию и соотношения, вытекающие из термодинамической теории водородного электрода /3/, и учитывая, что адсорбция серебра в условиях разомкнутой цепи приводит к изменению величин Γ_H (гиббсовская адсорбция водорода), A_H (поверхностная концентрация атомарного водорода), Q' (полный заряд поверхности) и ϵ (свободный заряд поверхности), получены соотношения

$$I_{\Gamma_H} - 2\Gamma_H = -I_{Q'} + 2Q' = I_{A_H} - 2A_H - I_{\epsilon} + 2\epsilon = \Delta^{(Ag)}Q' \quad (I)$$

(индексы 1 и 2 указывают соответственно на отсутствие или присутствие $Ag_{адс}$ на электроде). Величина $\Delta^{(Ag)}Q'$ - изменение полного заряда, обусловленное взаимодействием электронов или атомов $H_{адс}$ с ионами Ag^+ с образованием $Ag_{адс}$. В наших условиях $\Delta^{(Ag)}Q' = q_{Ag}$ - заряду, затрачиваемому на снятие $Ag_{адс}$.

Пусть для выбранного раствора $HA + CA$ зависимость $I_{Q'}$

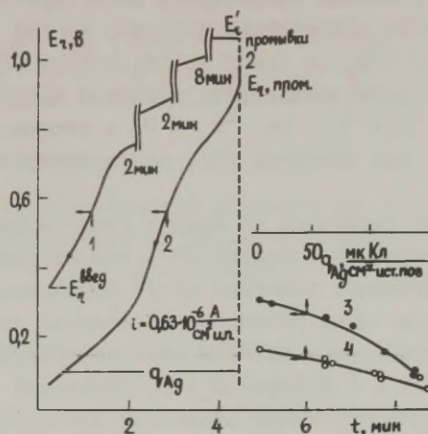


Рис. Кривая смещения потенциала Pt/Pt-электрода при разомкнутой цепи после введения в контакт с ним раствора, содержащего Ag^+ (1) и последующая кривая (катодная) заряжения в присутствии на электроде $Ag_{адс}$ (2). 3,4 - изменение п.н. п.з. для э.о. Pt и Rh соответственно в зависимости от количества $Ag_{адс}$.

от потенциала известна [3]. Проведем в условиях разомкнутой цепи адсорбцию Ag^+ при исходных $E^{введ}$ и $i_{Q'_{введ}}$ и промывку электрода (рис., кривые 1 и 2). Тогда согласно (1) при потенциале, устанавливаемом после промывки $E_{пром}^{Q'}$, $i_{Q'_{пром}} = i_{Q'_{введ}} + q_{Ag}$. Следовательно, по катодной кривой заряжения, снятой после промывки, можно построить зависимость $i_{Q'}$ от E и найти значение п.н.п.з. $E_{Q'=0}$ при полученном заполнении поверхности адатомами Ag (q_{Ag} определялся по последующей анодной кривой, снятой до потенциалов полной электро-десорбции $Ag_{адс}$).

Смещение п.н.п.з. в катодную сторону в присутствии $Ag_{адс}$ (кривые 3,4 рис.) может быть обусловлено тем, что связь Pt-Ag и Rh-Ag имеет дипольный характер с положительным концом на Ag ввиду большей величины работы выхода w_e у Pt и Rh, чем у Ag. Кроме того, при адсорбции Ag происходит вытеснение с поверхности $H_{адс}$, диполи которого обращены положительным концом к электроду.

Развиваемые представления позволяют объяснить появление на поверхности $O_{адс}$ после введения ионов Ag^+ в контакт с

электродом в условиях разомкнутой цепи (кривая 2 рис.). Из соотношения (1), записанного в форме

$$2A_H = -q_{Ag} + (I_{A_H} - I_{\varepsilon} + 2\varepsilon),$$

вытекает, что если достигаются величины адсорбции серебра $q_{Ag} > (I_{A_H} - I_{\varepsilon} + 2\varepsilon)$, то $2A_H < 0$, а отрицательная адсорбция водорода, как известно /3/, соответствует адсорбции кислорода.

Адсорбция кислорода на иридии имеет некоторые особенности. Из литературы известно /4/, что на гладких Ir-электродах в определенных условиях могут образовываться не удаляющиеся при катодных потенциалах оксидные пленки. Электрохимическими методами и методом оже-спектроскопии нами в совместной работе с Г.И.Щеревым и Р.И.Семковой показано, что циклирование поверхностных скелетных Ir-электродов до потенциала $E_r = 1,5$ В также приводит к образованию на них оксидных пленок, растущих с увеличением числа циклов. В ходе первых циклов происходит существенное снижение количества адсорбированного при 0,06 В водорода, что говорит о занятии части мест поверхности первыми порциями оксида. В дальнейшем рост оксидной пленки происходит преимущественно на этих первоначальных занятых местах и количество $N_{адс}$ практически перестает меняться. При исследовании адсорбции атомов серебра на таких электродах получены результаты, сходные с данными по адсорбции серебра на э.о. /2/, если в расчет принимать только ту часть поверхности, которая доступна для $N_{адс}$. Таким образом, в присутствии на поверхности скелетного Ir оксидной пленки, значительная часть поверхности остается доступной для адсорбции водорода и атомов металлов. Это следует объяснить тем, что согласно /4/, оксидная пленка на Ir представляет собой рыхлое поверхностное образование с множеством щелей и пор.

Л и т е р а т у р а

1. Kolb D.M. // Adv. Electrochem. and Electrochem. Engng. N.Y.e.a. 1978. V. 11. P. 27.
2. Podlovchenko B.I., Kolyadko E.A. // J.Electroanalyt.Chem. 1987. V. 224. P. 225.
3. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979.
4. Mozota J., Conway B.E. // Electrochim. Acta. 1983. V. 28. P. 1.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СТУПЕНЧАТОЙ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА

А.Н.Подобаев, Т.Р.Агладзе

Грузинский политехнический институт им. В.И.Ленина
Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Для количественной оценки стимулированной упругой деформацией обратимой адсорбции полярных молекул и ионов на твердых электродах предложен метод ступенчатого упругого растяжения электрода в потенциостатических условиях (СУРП) /1,2/, основанный на использовании эффекта влияния упругой деформации на состояние локально адсорбированных ионов и молекул в двойном слое /3/. С помощью метода СУРП адсорбцию оценивают по удельному приращению полного заряда электрода Δq_A , обусловленному изменением параметров плотной части двойного электрического слоя в результате упругой деформации слоя хемосорбированных диполей растворителя и дополнительной хемосорбции ионов электролита. Упругое растяжение электрода при постоянном потенциале E в растворе поверхностно-активного электролита сопровождается появлением избыточного заряда (Δq_A), который связан с величиной Δq_A следующим выражением:

$$\Delta q = \Delta Q / \Delta S = \varepsilon_m \cdot \Delta S, \quad (1)$$

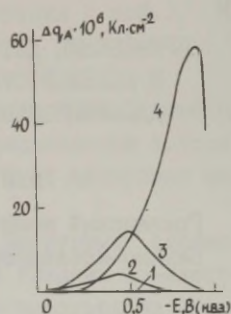
где S и ΔS - площадь и приращение площади поверхности электрода, $\Delta \varepsilon_m$ - плотность свободного заряда в смешанном растворе поверхностно-активного и неактивного электролитов $\Delta \varepsilon = \Delta A (\partial \varepsilon_m / \partial A)_E$, изменение ε_m , связанное со снижением поверхностной концентрации (A) хемосорбированных ионов на величину $\Delta A = -\Delta S / S$ вследствие увеличения S . Принимая, что $\Delta \varepsilon_s$ равно изменению плотности свободного заряда, вызванному эквивалентным снижением величины A в результате уменьшения объемной концентрации поверхностно-активных ионов (x), и основываясь на подходе /4/, согласно которому

$$(\partial \varepsilon_m / \partial A)_E = -RT (\partial \ln x / \partial E)_A, \quad (2)$$

$$A = (\varepsilon_N - \varepsilon_m) / RT (\partial \ln x / \partial E)_A \quad (3)$$

(ε_N - плотность свободного заряда поверхности электрода в растворе поверхностно-неактивного электролита) можно получить выражение, которое связывает удельное приращение полного

Рис. Зависимости Δq_A от потенциала в 0,5 М NaF - (1) и растворах состава 0,01 М NaAn + 0,49 М NaF: 2 - (Cl^-), 3 - (Br^-), 4 - (I^-).



заряда с экспериментально определяемыми параметрами

$$\Delta q_A = \Delta Q / \Delta S - \varepsilon_N \quad (4)$$

Рассмотрим в качестве примера применение метода СУРП для изучения адсорбции воды и анионов на серебряном электроде. Величину Δq_A рассчитывали из анализа нестационарного отклика тока НОТ на осевое упругое растяжение (деформация 10^{-3} за время 40 мс) цилиндрического (диаметром 2 мм) поликристаллического (чистотой 99,999%) электрода в деаэрированных растворах состава (0,5-X) М NaF + X М NaAn (An = Cl^- , Br^- , I^-) в интервале потенциалов (0,1÷-0,9) В относительно НВЭ, т.е. в условиях, когда НОТ практически не содержит вклада фарадеевских процессов [2].

На рис. приведены данные зависимости от потенциала величин Δq_A , рассчитанных с учетом шероховатости поверхности [2] по уравнению (4) с использованием ΔQ , полученных интегрированием нестационарных кривых ток-время и ε_N , рассчитанных из кривых дифференциальной емкости, измеренных в водных растворах с различным содержанием NaF. Из этих данных следует, что в пределах ошибки опыта величина Δq_A в растворах NaF в широкой области потенциалов не отличается от нуля, что согласно описанному выше подходу указывает на гидрофобное поведение серебра и об отсутствии в этих растворах стимулированной деформацией хемосорбции воды и ионов F^- . В то же время, отличные от нуля значения Δq_A , полученные в растворах, содержащих добавки An (кр. 2-4), по-видимому, свидетельствуют о существовании в этих средах стимулированной растяжением электрода хемосорбции дополнительного количества ионов An. Кривые ($\Delta q_A - E$), полученные в присутствии этих ионов, характеризуются максимумом, высота которого увеличивается с ростом X и при переходе от ионов Cl^- к Br^- и I^- ; одновременно наблюдается сдвиг потенциала максимума в область более отри-

цательных значений.

При истолковании формы ($\Delta q_A - E$)-кривых, вероятно, следует учитывать влияние на удельное приращение полного заряда электростатических взаимодействий в адсорбированном слое. Согласно оценкам степени заполнения поверхности равновесно адсорбированными анионами, проведенным по методу /4/ на основе данных измерения емкости при потенциалах, соответствующих максимуму Δq_A , степень заполнения поверхности адсорбатов примерно составляет 0,1 и возрастает по мере смещения E к более положительным значениям. Одновременно, по-видимому, усиливаются отталкивательные взаимодействия в адсорбированном слое и, как следствие этого, затрудняется дополнительная адсорбция галоидных ионов.

Л и т е р а т у р а

1. Podobayev A., Agladze T. // Extended Abstracts of 37 ISE Meeting. Vilnius: VINITI Publ., 1986. V. 3. P. 326.
2. Агладзе Т.Р., Подобаев А.Н., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1988. Т. 23.
3. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976. С. 13, 34, 62, 140, 166.
4. Weaver M.I., Anson F.C. // J. Electroanal. Chem. 1975. V. 65. P. 737.

ВЛИЯНИЕ ФТОРИД-ИОНА НА АДСОРБЦИЮ КИСЛОРОДА НА ПЛАТИНЕ И КИНЕТИКУ ВЫДЕЛЕНИЯ ОЗОНА

Г.Ф.Потапова, Э.В.Касаткин, И.П.Скарзов, П.А.Ждан

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпса

Актуальность вопросов охраны окружающей среды стимулирует исследовательские и опытно-конструкторские работы по созданию технологии и аппаратуры для получения озона. Генерации озона электролизом водных растворов кислот и солей уделяется много внимания /1-4/. В основном изучается влияние ряда технологических параметров на процесс электросинтеза озона. В работах /5,6/ показано положительное влияние фторид-

иона на кинетику выделения озона. Однако систематических исследований механизма влияния фторид-иона на состояние поверхности платины, определяющей селективную направленность и эффективность процесса образования озона, не было выполнено.

В настоящей работе начато изучение адсорбционных, электрокаталитических свойств платины в процессе электросинтеза озона и влияние фторид-иона на них. Исследования проводились комплексом методов: потенциостатическим, потенциодинамическим, препаративного электролиза, ОЖЕ электронной спектроскопии. Формирующееся при условиях эффективного протекания электросинтеза озона в 6 N NaClO_4 при 1 А/см², $t_{\text{охл}} = +10 \pm 3^\circ \text{C}$ покрытие платины содержит адсорбированные атомы кислорода (18-19 ат.%) и хлора (26 ат.%), как показали результаты ОЖЕ электронной спектроскопии. Следует отметить, что атомы хлора более прочно, чем кислород, связаны с поверхностью платины, о чем свидетельствует разная кинетика их удаления при аргонном травлении. Так уже за 30 с аргонного травления кислород исчезает, а хлор виден включительно до 10 минут аргонного травления.

Кислородное покрытие платины, согласно данным потенциодинамических измерений, включает несколько форм хемосорбированного кислорода (ХК), различающихся кинетикой восстановления. Характер и свойства ХК определяются временем окисления. При малых временах окисления 10^{-2} с на катодной потенциодинамической кривой (КПК) платины, окисленной при $E = 2,1-4,1 \text{ В}$, регистрируется дополнительный пик с $E_{\text{макс}} = 0,28-0,3 \text{ В}$, исчезающий при временах окисления более 10 с. Этот факт указывает на то, что это лабильная форма ХК (ЛФХК), трансформирующаяся в более прочно связанную форму. Количество ХК $\theta_{\text{ХК}}$ растет с $E_{\text{ох}}$, достигая предельного значения при $E_{\text{ох}} = 2,2 \text{ В}$, равного 1,5-1,7 монослоя. Количество ХК второй формы $\theta_{\text{ХК}}'$, начиная с $E_{\text{ох}} = 2,0-2,1 \text{ В}$, падает и остается постоянным равным 0,1-0,2 монослоя в области E от 2,2 до 4,0 В.

В присутствии фторид-иона в растворе, как установлено, существенно изменяется состояние поверхности платины: уменьшается количество ХК, в большей степени форм 1,3, отсутствует пик восстановления ЛФХК, процессы посадки и ионизации водорода подавляются. Наблюдается смещение в катодную сторону $E_{\text{макс}}$ восстановления ХК 1,3. Графический анализ типичной КПК, снятой в растворе 6 N $\text{NaClO}_4 + 0,1 \text{ N HClO}_4$ при $E_{\text{ох}} = 4,1 \text{ В}$ и $\tau_{\text{ох}} = 10^{-2}$ с показывает, что при введении фторид-иона в концентрации 10^{-1} М изменяется суммарное количество электр-

чества с 130 мкКл/см^2 до $48,8 \text{ мкКл/см}^2$, суммарное количество хемосорбированного кислорода падает с 1,22 до 0,45 монослоя, ХК1,3 с 1,03 до 0,158 монослоя, а ХК2 с 0,178 до 0,297 монослоя. Эти результаты указывают на адсорбцию продуктов окисления фторид-иона и на изменение энергии адсорбции ХК .

Заметим, что адсорбированные продукты окисления фторид-иона не образуют прочных химических связей с поверхностью окисленной платины, о чем свидетельствуют данные ОЖЕ анализа. При больших временах окисления выше 10 минут ни в поверхностном слое, ни в глубине электрода не обнаружено атомов фтора.

Наблюдаемые различия формирующегося в процессе электро-синтеза озона состояния поверхности изменяют кинетику, механизм электросинтеза озона.

Характер влияния фторид-иона на кинетику электросинтеза озона, как следует из поляризационных и балансовых измерений, зависит от E анода и объемной концентрации фторид-иона. Значительное влияние на выход по току озона адсорбция фторид-иона оказывает при высоких плотностях тока выше $0,5 \text{ А/см}^2$. В области потенциалов эффективного электросинтеза озона фторид-ион в концентрации 10^{-3} М является ингибитором электродных реакций, при концентрации 10^{-2} и 10^{-1} М — промотором электродных реакций. В частности, при 1 А/см^2 и концентрации фторид-иона 10^{-1} М перенапряжение электродных реакций понижается на 150–200 мВ. Выход по току озона растет с объемной концентрацией фторид-иона. Порядок реакции образования озона не изменяется в присутствии фторид-иона. Суммарная скорость увеличивается, при этом растут парциальные скорости выделения озона и кислорода.

Л и т е р а т у р а

1. Ken-Uhiro Ota // *Denki Kagaku*. 1987. V. 55. P. 465.
2. Любушкин В.И., Любушкина Е.Т., Смирнов В.А. А. с. СССР 1321771.
3. Foller P.C., Goodwin M.L. // *Chem. Eng. Progr.* 1985. V. 81(3). P. 49.
4. Webner D., Tillmetz W., Gnann M. PCT W 86/01542.
5. Семченко Д.П., Любушкина Е.Т., Любушкин В.И. // Труды Новочеркасского политехн. ин-та. 1972. Т. 266. С. 98.
6. Fritz H.P., Thanos J.C.G., Warner D. // *Z. Naturforsch.* 1979. Bd 34. S. 1617.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ АММИАКА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

А.А.Прукс, Х.Э.Кейс

Тартуский государственный университет

В данном сообщении приводятся данные по исследованию процесса электроокисления аммиака в 1 М NaOH на различных металлах (Pt, Au, электроосажденные на стеклогуглерод (CV) Pt, Pd, Ru, Rh) методом вращающегося дискового электрода. Наиболее глубоко изучена эта реакция на платине /1-3/, описан также способ электроаналитического определения аммиака на активированной Pt /4/. Поляризационные кривые, снятые на Pt и (CV)Pt анодной разверткой потенциала E , начиная от области выделения водорода, имеют пик анодного тока i при $E = -0,1$ В (н.в.э.) с последующим плато тока, на котором в зависимости от концентрации NH_3 и состояния поверхности электрода может наблюдаться еще один слабо выраженный максимум. На золотом электроде i, E -кривые имеют только пик тока при $E = 0,5$ В, а на Pd, Ru и Rh ток электроокисления NH_3 практически отсутствует. Вплоть до $\omega = 5000$ об/мин ток не зависит от скорости вращения электрода. Зависимость максимума тока i_p от концентрации аммиака c имеет сложную форму: наклон i_p, c -зависимости постоянно уменьшается. После достижения практически постоянного значения при $c \approx 10^{-2}$ М дальнейший рост концентрации может привести к новому увеличению тока. Наклон тафелевской зависимости b сильно зависит от состояния поверхности электрода. На гладкой платине величина $b \geq 65$ мВ, в случае платинированного электрода достигает 100 мВ.

По мнению исследователей в процессе участвуют кислородсодержащиеся частицы (КСЧ) типа $\text{OH}_{\text{адс}}^{\delta-}$ /1/, образующиеся в результате частичного разряда адсорбированных OH^- , причем $0 \leq \delta \leq 1$. Это подтверждается появлением тока окисления NH_3 при тех же потенциалах, где в растворе фона появляется ток окислительной адсорбции OH^- , хорошо выраженный на платинированном электроде. Известно также, что окисление Pt протекает через несколько стадий: после обратимого образования $\text{PtOH}^{\delta-}$ следует необратимый процесс упрочнения связи с металлом, приводящий в дальнейшем к образованию фазового ок-

сида. Ингибирование реакции окисления NH_3 объясняется двумя процессами: быстрой пассивацией электрода из-за увеличения степени заполнения Θ пассивирующими прочносвязанными KSCN и медленным заполнением поверхности одним из продуктов реакции – адсорбированным атомарным азотом. Таким образом, как при увеличении E , так и во времени Θ по NH_3 и скорость процесса уменьшаются.

В отличие от окисления аммиака, окисление CO на Pt в щелочных растворах начинается уже при потенциалах двойно-слойной области сразу после снятия адсорбированного водорода /5/, где на электроде отсутствуют образовавшиеся частичным переносом заряда KSCN . Предположено, что процесс протекает с участием адсорбированных OH^- . Установлено, что реакция окисления CO полностью ингибируется при образовании фазового оксида, в то время как NH_3 способен окисляться даже на электроде, покрытом оксидом, хотя на скорость процесса практически не влияют потенциал электрода и скорость массопереноса. С другой стороны, можно было бы предположить что ток обусловлен электрохимическим образованием оксида платины, последующего химическому взаимодействию NH_3 с PtO , например, образованию растворимых комплексных соединений, либо восстановлению оксида.

Хронопотенциометрическими исследованиями установлено, что аммиак не способен снимать химическим путем фазовый оксид платины и природа тока в области плато требует дальнейшего исследования.

Л и т е р а т у р а

1. Gerischer H., Maurer A. // J.Electroanal.Chem. 1970. V. 25. P. 421.
2. Sasaki K., Hisatomi Y. // J.Electrochem.Soc. 1970.V.117. P. 758.
3. Kokkinidis G.//J.Electroanal.Chem. 1985.V. 189. P.155.
4. Патент ГДР № 220880, 1985.
5. Кейс Х.Э., Прукс А.А. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII. Тарту: Изд. ТГУ, 1985. С. 136.

ИЗУЧЕНИЕ АЗИМУТАЛЬНОЙ АНИЗОТРОПИИ ГРАНЕЙ МОНОКРИСТАЛЛА ВИСМУТА ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Т.А.Рауд, М.М.Лепик, Т.Х.Сильк, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

Проведенные нами количественные исследования строения двойного слоя и адсорбции некоторых органических соединений на отдельных гранях монокристалла висмута импедансно-эллипсометрическим методом /1, 2/ выявили явную необходимость систематического изучения зависимости полученных данных от соотношения азимутальных характеристик между падением лазерного пучка и ориентацией кристаллографических параметров. В связи с этим данная работа посвящена изучению оптического отклика граней монокристалла висмута (111) и ($\bar{2}\bar{1}\bar{1}$) в интервале потенциалов E от $-0,2$ до $-1,5$ В (нас.к.э.) в тщательно обескислороженных водных растворах индифферентного электролита в интервале концентраций Na_2SO_4 от $0,003$ до $0,5$ М и в растворе $0,1$ М H_2SO_4 . Одновременно с эллипсометрическими углами Δ и ψ был измерен импеданс двойного электрического слоя по описанной ранее методике /1/. Подготовка монокристаллических электродов и электрохимическая полировка их поверхности подробно описана в работе /2/.

Зависимости величин Δ и ψ от E проходят в интервале потенциалов $E = -0,6 - -0,9$ В через максимум или минимум, соответственно. Варьирование концентрации электролита практически не оказывало влияния на эллипсометрические характеристики, что свидетельствует о незначительной чувствительности параметров Δ и ψ к изменению диффузности двойного электрического слоя /3/, а также о практическом отсутствии специфической адсорбции анионов SO_4^{2-} на изученных гранях монокристалла висмута. Таким образом, экспериментальный ход кривых зависимости Δ и ψ от E можно объяснить в основном изменением электрического состояния металла с потенциалом электрода E .

Для выяснения влияния начальной стадии окисления поверхности на воспроизводимость результатов проведено сравнение зависимости параметров Δ , ψ от E в интервале E от $-0,2$ В до $-0,8$ В в нейтральных и кислых растворах, в котором начинается посадка кислорода на поверхность электрода. В данном интервале потенциалов не установлено влияния pH

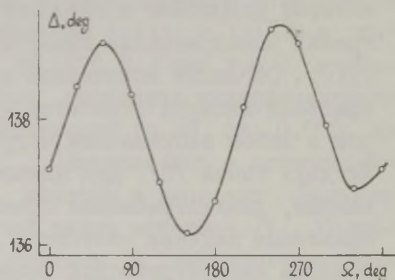
раствора на емкость электрода и на оптические свойства поверхности. Весьма слабо выражается и влияние кристаллографического строения поверхности на ход $\Delta, \psi = f(E)$ кривых, однако количественное уточнение этой проблемы требует более подробного дальнейшего изучения.

Как показали электроотражательные измерения /4/, на гранях монокристалла серебра и меди обнаружена оптическая анизотропия. Установлена зависимость соответствующего оптического отклика от азимутального угла граней монокристалла. Наши предыдущие исследования строения двойного слоя при адсорбции органических соединений на отдельных гранях монокристалла висмута качественно также свидетельствовали об анизотропии полученных данных, т.е. наблюдалась зависимость значений эллипсометрических характеристик Δ и ψ от азимутального угла. В связи с этим представляет безусловный интерес подробнее исследовать азимутальную анизотропию на гранях монокристалла висмута, в частности на гранях (111) и $(2\bar{1}\bar{1})$. Согласно оптической классификации кристаллов, монокристалл висмута относится к одноосному кристаллу, в котором в любом направлении могут распространяться световые лучи двух типов /5/. Для одного из них, называемого обыкновенным, диэлектрическая проницаемость ϵ_o не зависит от направления падения светового луча, а для необыкновенного компонента диэлектрической проницаемости значение ϵ_m зависит от угла между направлением волновой нормали и оптической осью. Эти величины совпадают лишь тогда, когда волновая нормаль направлена вдоль оптической оси /6/.

Для исследования проявления эффектов анизотропии в данной работе проведены измерения эллипсометрических параметров Δ и ψ путем поворачивания электрода вокруг оси симметрии как в растворе 0,1 М Na_2SO_4 , так и на границе воздух/грани монокристалла висмута. Угол поворачивания φ отсчитывали от направления $\langle 001 \rangle$ для грани (111) и от направления $\langle 111 \rangle$ для грани $(2\bar{1}\bar{1})$, перпендикулярного к плоскости падения светового луча. В растворе 0,1 М Na_2SO_4 на грани (111) измеряли $\Delta, \psi = f(E)$ кривые в интервале E от -0,6 В до -1,5 В через каждый 45° поворота электрода. В пределах погрешности эксперимента практически не наблюдалось влияние величины φ на качественную форму $\Delta, \psi = f(E)$ кривых, однако конкретные значения параметров этих кривых все же зависели от угла φ . Величины Δ и ψ определены также на гранях (111) и $(2\bar{1}\bar{1})$ в растворе Na_2SO_4

при $E = -1,2$ В и на воздухе через каждые 30° поворота. Полученные величины Δ и ψ изменяются периодически с поворотом для грани $(2\bar{1}\bar{1})$ с периодом 180° (рис.), а соответствующая зависимость для грани (111) по форме отличалась от периодической. При полном повороте поверхности измеренные первоначально величины Δ и ψ измерялись в пределах $\pm 1^\circ$. Так как грань $(2\bar{1}\bar{1})$ имеет и кристаллографическую микрошероховатость в виде ступеней, отвечающих выходу граней (101) и (001) , кроме того на грани $(2\bar{1}\bar{1})$ имеются также дефекты роста, то трудно однозначно разделить из полученных на данной стадии исследования результатов вклады отдельных компонентов микро- и макрошероховатости в установленные эффекты анизотропии. Отметим, однако, что данные импедансных измерений оказались практически нечувствительными к соответствующему виду шероховатости.

Рис. Зависимость эллипсометрического параметра Δ от азимутального угла на грани $(2\bar{1}\bar{1})$ монокристалла висмута.



Проведенные полуколичественные расчеты шероховатости граней по модели эквивалентной пленки показывали, что полученные для грани $(2\bar{1}\bar{1})$ кривые на рисунке отвечают шероховатости с амплитудой террас до 50-100 Å. В дальнейшем количественная сторона этих проблем будет изучена подробнее. Соответствующие исходные уравнения сформулированы в /7/.

Л и т е р а т у р а

1. Рауд Т.А., Сильк Т.Х., Пальм У.В. // Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 394.
2. Пальм У.В., Пярноя М.П., Сальве М.А. // Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 873.
3. Chao F., Costa M. // Surface Sci. 1983. V. 135. P. 497.
4. Kötzt R., Hayden B.E. // Surface Sci. 1983. V. 135. P. 374.
5. Кизель В.А. Отражение света. М.: Наука, 1973. С. 317.
6. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973. С. 627.
7. Гершензон Д.Ш., Сосси Л.Х. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах VIII. Тарту: изд. ТГУ. 1988. С. 95.

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИОМОЧЕВИНЫ С ГРЯНЯМИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Т.А.Рауд, Т.Х.Сильк

Тартуский государственный университет

Общепринято, что молекулы тиомочевина (ТМ) связываются с поверхностью металлического электрода посредством атома серы /1/. Ранее исследованы закономерности адсорбции ТМ на различных гранях монокристалла висмута по измерению зависимости емкости C двойного электрического слоя от потенциала E /2/. Обнаружено, что адсорбционные параметры на различных гранях не совпадают и это объяснено различиями в тиофильностях граней, т.е. определяющую роль играет взаимодействие с поверхностью посредством атома серы.

Известно, что оптические методы, в частности эллипсометрия, позволяют более детально определить характеристики взаимодействия адсорбата с поверхностью /3/. Поэтому нами приняты одновременные эллипсометрические и электрохимические исследования адсорбции ТМ на гранях (III) и (011) монокристаллов висмута. Экспериментальная установка, условия эксперимента и подготовка исследуемых электродов описаны ранее /4,5/. Адсорбция ТМ исследовалась в 0,1 М Na_2SO_4 при следующих концентрациях $c_{ТМ}$: 0,0025; 0,005; 0,01; 0,03; 0,05; 0,1; 0,2 и 0,5 М.

Хотя емкостные кривые на различных гранях монокристаллических электродов являлись сходными, оптические измерения показали существенное влияние кристаллографического строения на характер взаимодействия ТМ с поверхностью электрода.

Особенно наглядно это проявляется в поведении оптического угла Δ , характеризующего, в основном, возникновение или исчезновение поверхностных пленок и адсорбционных слоев, а также связанные с этим изменения в электронной структуре поверхности металла. Исследования показали, что в случае базисной грани (III) результаты оптических и емкостных измерений находятся в хорошем согласии. С ростом концентрации ТМ в растворе наблюдается закономерное увеличение величины $\delta\Delta = \Delta_0 - \Delta$, где Δ_0 значение в растворе фона, Δ - в присутствии ТМ при $E = \text{const}$. Величина E , при котором $\delta\Delta$ начинает отличаться от нуля, соответствует началу адсорбции и по ем-

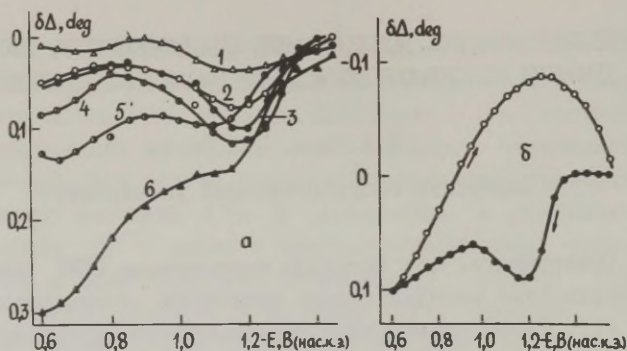


Рис. а) Зависимость величины $\Delta\Delta$ от потенциала на грани (ОП) висмута при $c_{\text{ТМ}}$: 1- $2,5 \cdot 10^{-3}$; 2- $5 \cdot 10^{-3}$; 3- $3 \cdot 10^{-2}$; 4- $5 \cdot 10^{-2}$; 5- $2 \cdot 10^{-1}$; 6- $5 \cdot 10^{-1}$ М. Фоновый электролит 0,1 М Na_2SO_4 . б) Гистерезис в величинах $\Delta\Delta$ при измерениях в растворе 0,1 М Na_2SO_4 + 0,1 М ТМ на грани (ОП) висмута. Стрелками обозначено направление изменения потенциала.

костным С,Е-кривым. Присутствующему на С,Е-кривых горбу (при $c_{\text{ТМ}} > 0,1$ М) соответствует образование при тех же потенциалах ($-1,0 > E > -1,2$ В) задержки на $\Delta\Delta$,Е-кривых, а при более анодных потенциалах происходит дальнейшее увеличение $\Delta\Delta$, связанное с ростом адсорбции ТМ. С,Е-кривые являются во всем изученном интервале Е и $c_{\text{ТМ}}$ обратимыми, но на $\Delta\Delta$,Е-кривых наблюдается небольшой гистерезис. При изменении потенциала в катодную сторону, т.е. в направлении уменьшения адсорбции величины $\Delta\Delta$ остаются более высокими. Формально это отвечает либо неполной десорбции, либо изменению поверхностного состояния монокристалла в результате специфического взаимодействия ТМ с поверхностными атомами висмута. Учитывая и емкостные данные, следует дать предпочтение второй гипотезе.

Полученные в результате оптических измерений данные (рис.) на грани (ОП) говорят о существенном влиянии кристаллографии на характер взаимодействия ТМ с поверхностью монокристалла. На рис.а приведены $\Delta\Delta$,Е-кривые в зависимости от $c_{\text{ТМ}}$. Привлекает внимание обстоятельство, что в интервале $c_{\text{ТМ}} = 0,005-0,1$ М значение $\Delta\Delta$ относительно мало зависит от $c_{\text{ТМ}}$ во всей исследованной области потенциалов. Кроме того, характер $\Delta\Delta$,Е-кривой отличается от измеренной на грани (III). При $E = -1,2$ В имеется четкий минимум, причем потенциал начала адсорбции по оптическим измерениям почти не за-

висит от c_{TM} и находится в пределах $-1,35 - -1,40$ В. В то же время по С,Е-кривым установлена четкая концентрационная зависимость начала адсорбции. Совершенно другая картина обнаружена и при исследовании гистерезиса (рис.6). Обнаруженные отрицательные значения $\Delta\Delta$ при обратном ходе можно, по-видимому, объяснить лишь сильным специфическим взаимодействием ТМ с гранью (011), обладающей большей тиофильностью по сравнению с гранью (111) /2/. Заслуживает внимания то, что и в случае грани (011) С,Е-кривые являются практически обратимыми, т.е. специфика хемосорбции на различных гранях отражается слабо на форме С,Е-кривых, различия проявляются лишь после расчета адсорбционных параметров. При $c_{TM} > 0,2$ М $\Delta\Delta$,Е-кривые на гранях (111) и (011) имеют аналогичный вид (кривая 6 на рис.а). Такая форма $\Delta\Delta$,Е-кривых при больших концентрациях ТМ указывает на существование двух состояний адсорбированной ТМ на поверхности висмута. Аналогичные высказывания в случае ртути приведены в работе /6/, где выдвинуто предположение о наличии двух типов адсорбированного состояния ТМ.

Вся совокупность полученных нами экспериментальных результатов говорит о том, что поведение ТМ на границе раздела грань монокристалла висмута - водный раствор носит сложный характер, зависящий заметно от кристаллографии и требующий дальнейших комплексных исследований.

Л и т е р а т у р а

1. Parsons R. // Proc.Roy.Soc. 1961. V. A261. P.79; Macomber S.H., Furtak T.E. // Chem. Phys. Lett. V. 90. V. 90. P. 59.
2. Пальм У.В., Пярноя М.П. // Электрохимия, 1982. Т.18.С.471.
3. Brodsky A.M., Daikhin L.I., Urbakh M.I. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 171. P. 1.
4. Рауд Т.А., Сильк Т.Х., Пальм У.В. // Электрохимия. 1988. Т. 24. С.
5. Пальм У.В., Пярноя М.П., Сальве М.А. // Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 873.
6. Bueh-Herman C., Gierst L., Gonze M. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 226. P. 267.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ И КИНЕТИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ ХЛОРА НА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ (5 % RuO_2) ОРТА

М.Ф.Резник, Д.М.Шуб

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Покрyтия ОРТА с низким содержанием диоксида рутения (≤ 5 мол %) относятся к полупроводниковым системам, у которых легирование матрицы диоксида титана каталитически активным рутениевым компонентом может вызвать повышение не только электропроводности объема оксидной массы, но и электрохимической активности поверхности, контактирующей с раствором электролита. Такие пленочные аноды могут служить модельной системой для получения информации о влиянии полупроводниковой природы покрытий, содержащих каталитически активную добавку, на их электрохимические свойства, включая строение межфазной границы покрытие – раствор. С этой целью исследована пленочная композиция из диоксидов титана и рутения (5 %), нанесенная на титановые пластинки пиролитическим способом /1/. Исследование проведено с помощью Оже-электронной спектроскопии, поляризованных измерений в условиях выделения хлора (4 М NaCl ; $\text{pH}=1,5$; $20-25^\circ\text{C}$), анализа зависимости емкости C от потенциала E и оценки омического скачка потенциала $E_{\text{ом}}$.

Обнаружено образование приповерхностной зоны шириной $\sim 20-30$ нм, в которой концентрация рутения по крайней мере ниже предела чувствительности Оже-электронного анализа ($\leq 0,5$ ат %), т.е. формируется фактически двухслойное покрытие (ДСП), электрохимические характеристики которого должны отличаться от свойств исходному 5 % ОРТА, который назовем однослойным (ОСП). Чтобы сопоставить поведение двух типов анодов, у части ДСП удалялась приповерхностная зона путем кратковременного травления в смеси плавиковой и азотной кислот, т.е. получали ОСП, не изменив технологию и режим приготовления активной массы и, следовательно, ее основные структурно-кристаллохимические особенности.

У обоих типов электродов значения C более низкие, чем у металлических электродов, практически не зависят от E в интервале от бестокowego ($\sim 0,5-0,6$ В н.в.э.) до $I, I-1,2$ В.

При более высоких E зависимость C от E принимает вид, характерный для полупроводника n -типа. Между C^{-2} и E соблюдается известное линейное соотношение, указывающее на появление поверхностного потенциального барьера (области пространственного заряда в полупроводниковом покрытии). Экстраполяция C^{-2}, E -прямых на ось потенциалов позволяет заключить, что композиционным покрытиям присущи более высокие, чем собственно диоксиду титана, положительные потенциалы плоских зон ($E_{пз}$), расположенные в районе верхнего предела указанного выше интервала. У ОСП значение $E_{пз}$ на $\sim 0,3 - 0,4$ В менее положительное, чем у ДСП. Эта разница, по-видимому, обусловлена не столько уровнем легирования приповерхностной зоны, сколько влиянием рутениевого компонента на адсорбционную способность поверхности покрытий. При повышенном содержании рутения на поверхности (т.е. в случае ОСП) возрастает специфическая адсорбция Cl^- , что и отражает наблюдаемое смещение $E_{пз}$ в сторону менее положительных значений.

Наклоны C^{-2}, E -прямых у ДСП и ОСП отличаются \sim в 15 раз и указывают, что в приповерхностной зоне ДСП концентрация рутения, как основной донорной примеси, примерно в указанное число раз меньше, чем в ОСП, и составляет $\sim 0,3\%$, т.е., как и предполагалось, она действительно ниже предела чувствительности Оже-анализа. Соответственно и электропроводность приповерхностной зоны ДСП существенно ниже, чем внутреннего слоя или ОСП. В результате при снятии поляризационных кривых (ПК) на ДСП суммарный омический скачок потенциала $E_{ом} = E_1 + E_2 + E_3$, где E_1 , E_2 и E_3 — омические скачки потенциала соответственно в растворе, в объеме активной массы и в приповерхностной зоне. У ОСП E_3 отсутствует. Судя по полученным зависимостям $E_{ом}$ от плотности тока i и учитывая ширину приповерхностной зоны ДСП, ее удельное сопротивление, согласно ориентировочным оценкам, составляет $\sim (3-4) \cdot 10^5$ ом·см или в $\sim 5 \cdot 10^2$ раз больше, чем остального объема, т.е. ОСП.

Вкладом $E_{ом}$ в измеряемый E обусловлена нелинейность ПК в области сравнительно высоких i . После вычитания $E_{ом}$ из E скорректированные ПК состоят практически из двух линейных участков с высокими, но различными по величине, наклонами, которые свойственны полупроводниковым электродам и указывают на сосредоточение значительного скачка потенциала в области пространственного заряда. Начальный участок ПК

ДСП и ОСП имеет одинаковый наклон $\sim (90-100 \text{ мВ})$, а плотности тока на нем почти не отличаются. Следовательно, на этом участке не проявляется влияние уровня легирования приповерхностной зоны на перенос носителей тока через потенциальный барьер. Возможно, этот процесс осуществляется с участием поверхностных состояний адсорбционного происхождения, обеспечивая при определенных потенциалах соответствующие скорости реакции и при низком уровне легирования. Дальнейшее смещение потенциала в положительную сторону сопровождается увеличением высоты потенциального барьера. Предполагается, что при этом начинает преобладать другой, например туннельный механизм транспорта носителей тока к межфазной границе, с чем и связывается более высокий наклон второго линейного участка ПК. Различия же в наклонах этих участков у ОСП и ДСП (соответственно ~ 160 и 260 мВ), видимо, связаны с различной вероятностью эффективного туннелирования носителей через потенциальный барьер. Она выше у высоко легированного ОСП из-за более узкой области пространственного заряда.

В заключение отметим, что результаты проведенного исследования свидетельствуют о сложном строении двойного слоя у низколегированных ОРТА. Кинетика реакции выделения хлора на них в основном контролируется областью пространственного заряда. Для выяснения электрохимической активности поверхности собственно ОРТА с низким содержанием рутениевого компонента необходимо использовать принципиально возможные пути снижения или вообще устранения поверхностного потенциального барьера, не привлекая для этого каталитически активные платиновые металлы или их оксиды.

Л и т е р а т у р а

- И. Шуб Д.М., Лубнин Е.Н., Бунэ Н.Я., Резник М.Ф., Лосев В.В.// Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 659.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АДСОРБЦИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ И АРСОНΙΑ НА ЖЕЛЕЗЕ

С.М. Решетников, М.А. Плетнев, Л.Л. Макарова, И.Н. Шабанова
Удмуртский государственный университет им. 50-летия СССР

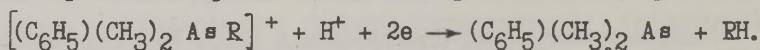
Рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС) получила широкое распространение как метод исследования, позволяющий изучить химический состав поверхностных и подповерхностных слоев твердых тел. С известными допущениями он применим и при изучении адсорбции соединений различной природы на поверхности металлов из растворов электролитов. Ранее было показано / 1, 2 /, что применение метода РЭС позволяет получить дополнительную информацию о строении адсорбционного слоя, в том числе о химических превращениях адсорбированных молекул ПАВ на поверхности металлов.

В работе изучена адсорбция на железе из 0,5 М H_2SO_4 четвертичных солей аммония и арсония следующего состава $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2 \text{X R}]^+ \text{Br}^-$, где $\text{X} = \text{N}, \text{As}$; $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_3\text{H}_5$. Образец карбонильного железа опускали на 180 минут в 0,5 М H_2SO_4 , содержащую 10^{-3} М четвертичной соли, вынимали из раствора, промывали в токе дистиллированной воды, просушивали между листами фильтровальной бумаги. Рентгеноэлектронные спектры снимали с помощью магнитного спектрометра, разработанного в Институте физики металлов УО АН СССР. Спектрометр калибровали по $\text{C } 1s$ в линии углерода. Травление поверхности образцов проводили ионами аргона. Предварительно были получены спектры исходных солей аммония и арсония.

Линии $\text{N } 1s$ адсорбированных четвертичных солей аммония совпадали по величине энергии связи со спектрами исходных солей. Из этого следует, что обе соли адсорбируются в химически неизменном состоянии. Аналогичные результаты были получены при изучении адсорбции на железе диметилфенилбензил-аммонийбромидом из кислых хлоридных растворов. Малая интенсивность линии азота свидетельствует о слабой адсорбции аммониевых катионов на поверхности саморастворяющегося железа. Полученные данные находятся в соответствии с результатами поляризационных и емкостных измерений на железе в присутствии изученных солей аммония, поскольку их присутствие слабо

влияет на величину емкости двойного электрического слоя и на скорость реакций катодного выделения водорода и анодного растворения металла.

При исследовании поверхности образцов, выдержанных в растворе четвертичных солей арсония, в спектре линии $\text{As } 3d_{5/2}$ обнаруживается пик, соответствующий трехкоординированному мышьяку. Это свидетельствует о расщеплении арсониевого катиона до третичного арсина в ходе электрохимического процесса:



При ионном травлении поверхности на глубину 20 Å было обнаружено, что при наличии в соли арсония аллильного радикала достигается полное восстановление катиона арсония до арсина в слое, непосредственно граничащем с металлом. В случае пропильного радикала за время эксперимента происходит лишь частичное расщепление арсониевого катиона. Полученные данные согласуются с представлениями Хорнера [3] о повышенной лабильности аллильного радикала в реакции катодного расщепления ониевых катионов на ртутном электроде.

Таким образом, применение рентгеноэлектронной спектроскопии позволило установить неизменность химической природы катионов аммония при адсорбции их из кислых сульфатных растворов на железе. Катионы арсония в зависимости от состава частично или полностью восстанавливаются на поверхности саморастворяющегося железа до третичных арсинов.

Л и т е р а т у р а

1. Решетников С.М., Шабанова И.Н., Плетнев М.А. // Защита металлов. 1985. Т.21. С.820.
2. Решетников С.М., Плетнев М.А., Шабанова И.Н. и др. // Защита металлов. 1987. Т.23. С.449.
3. Хорнер Л., Лунд Х. Электрохимия органических соединений. М.: Мир. 1976. С.517.

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ИОНОВ ЦИАНИДА НА ЗОЛОТЕ

Н.А.Рогожников, Р.Ю.Бек

Институт химии твердого тела и переработки
минерального сырья СО АН СССР

Методом измерения импеданса электрода исследована кинетика адсорбции цианид-ионов на поликристаллическом золоте, поверхность которого обновлялась срезом непосредственно в растворе. Изучена область концентраций цианистого натрия от 10^{-4} до 0,1 М при температуре 20 °С и рН раствора 11,7 в интервале потенциалов от -1,4 до -0,6 В (н.в.э.). Фоном служил раствор сульфата натрия с концентрацией 0,5 М.

Измерения импеданса проводились в области частот от 20 до 100000 Гц. После вычитания сопротивления электролита измеренные значения импеданса пересчитывались по параллельной схеме замещения, состоящей из емкости C_p и сопротивления R_p .

Кинетика адсорбции изучалась посредством анализа частотной зависимости емкости C_p и котангенса угла сдвига фаз $\text{ctg } d$, который вычислялся по формуле

$$\text{ctg } d = \omega C_p' R_p, \quad (1)$$

где ω - круговая частота ($\omega = 2\pi f$), $C_p' = C_p - C_d$, C_d - емкость при бесконечной частоте.

Если процесс адсорбции складывается из стадии доставки вещества и собственно стадии адсорбции-десорбции, осуществляемой в один акт, импеданс адсорбции Z_1 может быть отображен уравнением

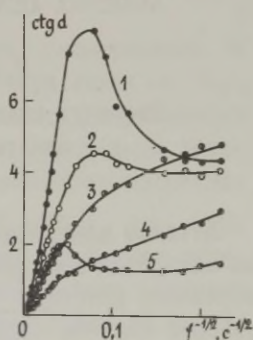
$$Z_1^{-1} = j\omega C_d + [R_1 + (1 - j)W_1\omega^{-1/2} + (j\omega C_1)^{-1}]^{-1}, \quad (2)$$

где R_1 - сопротивление адсорбции, W_1 - импеданс Варбурга, C_1 - емкость адсорбции /1/. $\text{ctg } d$ в этом случае представляет собой монотонно возрастающую функцию.

$$\text{ctg } d = (1 + W_1^{-1}C_1^{-1}\omega^{-1/2}) / (1 + R_1W_1\omega^{1/2}). \quad (3)$$

Как следует из рисунка, зависимости $\text{ctg } d$ от $\omega^{-1/2}$ не

Рис. Зависимость $\operatorname{ctg} d$ от $\nu^{-1/2}$. Концентрация цианистого натрия 0,01 М. Потенциал электрода (В): 1 - -1,2; 2 - -1,1; 3 - -1,0; 4 - -0,9; 5 - -0,7.



всегда монотонны и в ряде случаев имеют экстремумы. Следовательно, адсорбция цианид-ионов на золоте является более сложной, чем процесс, описываемый уравнением (2). В частности, адсорбция может состоять из двух последовательных стадий. В этом случае параллельно схеме (I) необходимо подключить цепь с импедансом Z_2

$$Z_2 = R_2 + (j\nu C_2)^{-1}, \quad (4)$$

где R_2 и C_2 - сопротивление и емкость второй адсорбционной стадии $/I/$.

Произведен расчет на ЭВМ параметров уравнений (2) и (4).

Л и т е р а т у р а

И. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973.

ИМПЕДАНС СВИНЦОВОГО ЭЛЕКТРОДА В 1 N СЕРНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ АНОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

Э.А.Ротенберг, Н.В.Некрасова

Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

В серной кислоте при потенциалах $-0,45 < E < 0,96$ В^{x)} свинец покрыт плохопроводящей пленкой PbO, которая отделена от раствора мембраной из PbSO₄, предохраняющей пленку от растворения. Электрод такого типа обладает неоднородной поверхностью, поскольку размеры каналов в мембране и толщина пленки меняются вдоль поверхности. В силу этого такой электрод формально можно рассматривать как фрактальный. Эквивалентная схема фрактального электрода, как правило, включает элемент постоянной фазы /I/, импеданс которого в случае идеальной поляризуемости равен

$$Z_{cp} = \rho (1/i\omega)^{\alpha} \quad (1)$$

Показатель степени α связан с дробной размерностью D соотношением /I/

$$\alpha = \frac{1}{D - 1} \quad (2)$$

Импедансные измерения в широком диапазоне частот позволяют в принципе выделить элемент постоянной фазы и определить таким образом дробную размерность D.

В настоящей работе проведены импедансные измерения на свинцовом электроде в диапазоне частот от 5 Гц до 10 кГц при потенциалах от -0,2 до 0,6 В. Методика приготовления электрода, площадь видимой поверхности которого составляла $7 \cdot 10^{-6}$ м², принципиально не отличалась от описанной в /2/. Применялась автоматизированная на базе ЭВМ "ИСКРА 226.6" установка для импедансных измерений, включающая синхроанализатор "РАР-5407". Погрешность измерений импеданса не превышала 5%. Для проведения импедансных измерений на свету электрод освещался ультрафиолетовым светом, интенсивность которого менялась с помощью калиброванных сеток.

x) Потенциалы приводятся относительно ртутно-сульфатного электрода в том же растворе.

На рисунке приведены годографы импеданса, полученные в темноте и при разной освещенности. Импедансный спектр описывается дугой окружности со смещенным центром. Центры различных годографов располагаются на одной прямой. С увеличением интенсивности света I радиус окружности уменьшается. В отсутствие освещения спектр импеданса практически не зависит от потенциала. На свету с ростом потенциала в отрицательную сторону импеданс возрастает, что качественно согласуется с фотоэлектрохимическими данными [2].

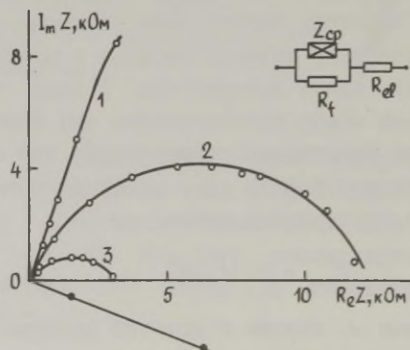


Рис. Годографы импеданса при $E = 0,6$ В: 1 - в отсутствие освещения; 2 - $I = 50$; 3 - $I = 180$ (относительные единицы). Цифры обозначают частоты в Гц.

Приведенным годографам отвечает эквивалентная схема (рисунок), которая включает, помимо обычных сопротивлений R_{el} и R_f , элемент постоянной фазы с импедансом $Z_{cp} = \rho(1/i\omega)^\alpha$, где $\omega/2\pi$ - накладываемая частота. Значения параметров схемы находились путем использования различных частотных диапазонов. В области высоких частот ($f > 1$ кГц) годограф вырождается в прямую линию, отсекающую на оси $Re Z$ отрезок R_{el} . В исследованном частотном диапазоне линейный участок удалось получить лишь в отсутствие освещения или при очень низкой интенсивности света. После вычитания сопротивления R_{el} из полного импеданса рассчитывался адмиттанс, мнимая и действительная составляющей которого соответственно равны

$$B = \rho^{-1} \omega^\alpha \sin(\alpha\pi/2), \quad (3)$$

$$G = 1/R_f + \rho^{-1} \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2). \quad (4)$$

Параметры ρ и α находились из линейной $\ln B, \ln f$ -зависимости, а сопротивление R_f путем экстраполяции к $f = 0$

G, r^α – прямых. Параметр α лежит в пределах от 0,7 до 0,8, что отвечает дробной размерности $D = 2,3$. Коэффициент ρ уменьшается с интенсивностью света и равен в отсутствие освещения $6,1 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-\alpha}$. Сопротивление R_{e1} представляет сопротивление раствора между рабочим электродом и капилляром Луггина. Сопротивление R_f сильно меняется с освещенностью, и его естественно отнести к сопротивлению пленки PbO , которая в данной области спектра фотоактивна /2/. В отсутствие освещения $R_f = 250 \text{ кОм}$.

Из приведенных данных может быть оценена толщина пленки PbO . С учетом ее удельного сопротивления $10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ /3/ и сопротивления R_f при площади видимой поверхности электрода $7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ она составляет $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

Элемент постоянной фазы, помимо формального объяснения через дробную размерность поверхности, можно связать с емкостью пленки PbO и сопротивлением сульфатной мембраны. Если бы толщина (емкость) пленки и сопротивление мембраны оставались постоянными вдоль поверхности, импеданс такой системы соответствовал бы простой RC – цепочке. На самом же деле каналы в мембране, через которые протекает ток, а также толщина оксидной пленки в месте ее контакта с каналом могут быть разными. Как показывают несложные вычисления /4/, импеданс эквивалентной схемы из бесконечного числа соединенных параллельно между собой RC – цепочек при некотором распределении их времен релаксации действительно имеет постоянную, не зависящую от частоты фазу.

Л и т е р а т у р а

1. Pajkossy T., Nyikos L. //Acta Chimica Hungarica. 1984. V. 117(4). P. 417.
2. Pavlov D. //Electrochim.Acta. 1978. V. 23. P. 845.
3. Извозчиков В.А., Тимофеев О.А. Фотопроводящие окислы свинца в электронике. Л.: Энергия, 1979.
4. Mc Cann J.F., Badwal S.P. //J.Electrochem.Soc.1982.V.129. P.55.

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛЕ И ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

Р.Р.Салем

Московский химико-технологический институт
им. Д.И.Менделеева

В последнее время в электрохимии для описания электродвижущей силы электрохимических цепей все большее распространение получает концепция электронного равновесия на границе металл-раствор электролита /1,2/, опирающаяся на равенство электрохимических потенциалов свободных электронов в соприкасающихся фазах. В связи с этим представляет значительный интерес оценка величины химического потенциала электронов в металле (μ_e) и поверхностного скачка потенциала (χ), по существу определяющего поверхностные свойства границы раздела металл-раствор. Между μ_e , χ и работой выхода электрона W существует строгое термодинамическое соотношение /3/

$$W = E_{N-1} + \Phi(\vec{r}_1) - E_N = \Phi(\vec{r}_1) - \mu_e, \quad (1)$$

где E_N и E_{N-1} — соответственно энергии нейтрального и ионизованного кристаллов, а $\Phi(\vec{r}_1)$ — электростатический потенциал, возникающий в точке \vec{r}_1 поверхности кристалла. Отсчитывая μ_e и $\Phi(\vec{r}_1)$ от некоторого среднего электростатического потенциала $\bar{\Phi} = \frac{1}{V} \int_V \Phi(\vec{r}_1) d\vec{r}_1$ в глубине металла, окончательно запишем

$$W = e\chi - \mu_e, \quad (2)$$

где $\chi = \Phi(\vec{r}_1) - \bar{\Phi}$ — поверхностный скачок потенциала.

Оценку величины химического потенциала μ_e как неэлектростатического вклада в полную энергию проведем по известной /4/ формуле

$$\mu_e = 4,785n^{2/3} - 0,985n^{1/3} - \frac{0,075 n^{1/3}}{0,079+n^{1/3}} - \frac{0,188 n^{2/3}}{(0,079+n^{1/3})^2}, \quad (3)*$$

(здесь n — плотность свободных электронов в объеме металла,

* Формула (3) является достаточно приближенной, поскольку в ней не учитываются поправки к кинетической энергии, обусловленные неоднородностью электронного газа $n(r)$, а для расчета корреляционной энергии использована аппроксимация Вигнера /5/, мало пригодная для больших плотностей /6/.

включающей в себя кинетическую энергию однородного электронного газа и обменно-корреляционную поправку.

Однако следует заметить, что представление химического потенциала в виде суммы различных вкладов с разными знаками /3/ может повлечь за собой достаточно большие ошибки. Поэтому кажется более предпочтительным полуэмпирический метод расчета μ_e из экспериментальных данных по работам выхода w и рассчитанных по тем или иным модельным представлениям распределения электронной плотности $n(r)$ значений χ .

В общем случае поверхностный скачок электростатического потенциала записывается в виде /3/

$$\chi = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} z [n(z) - n_M] dz, \quad (4)$$

где n_M — плотность свободных электронов в объеме металла.

Часто, во избежание модельных представлений, используют так называемое "правило сумм" /7,8/, по которому

$$\chi = 0,4 - \frac{0,0514}{n^{1/3}} - \frac{3,122 \cdot 10^{-4}}{n^{1/3} (0,079 + n^{1/3})^2} \quad (5)$$

Значения химического потенциала μ_e^{Hg} , полученные из величин поверхностного скачка потенциала по данным /9,10/ и из "правила сумм" /7,8/ и работы выхода электрона из ртути в вакуум $w_{\text{Hg}} = 4,5$ эВ соответственно составили $-1,6$ /9/, $-1,9$ /10/ и $-2,2$ эВ /7/. Оценка величины химического потенциала ртути, проведенная независимым путем /II/ дает значение $\mu_e^{\text{Hg}} = -2,3 \pm 0,1$ эВ.

Л и т е р а т у р а

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987.
2. Антропов Л.И. // Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 21. М.: ВИНТИ. 1984. С. 125.
3. Lang N.D., Kohn W. // Phys. Rev., 1971, V. B3, P. 145, 1973, B8, P. 6010.
4. Ухов В.Ф., Кобелева Р.М., Дедков Г.В. и др. Электронно-статическая теория металлов и ионных кристаллов. М.: Наука, 1982.
5. Wigner E.P. // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 1002.
6. Gell-Mann M., Brueckner K.A. // Phys. Rev. 1975. V. 106. P. 364.
7. Budd H.E., Vannimenns J. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. P. 1218, 1430.
8. Партенский М.Б. // УФН. 1979. Т. 128. С. 69.
9. Салем Р.Р. Электронная плотность границы металл-жидкость. ИХТИ им. Д.И. Менделеева. М. 1987. — Деп. в ВИНТИ.
10. Goodisman J. // Phys. Rev. 1985. V. 32. P. 4835.
11. Коршунов В.Н., Дамаскин Б.Б. // ДАН СССР. 1978. Т. 243. С. 696.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ И ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ И ЕЕ ПРИБОРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Р.М.-Ф.Салихджанова, Г.И.Гинзбург

Московский институт радиотехники, электроники и автоматики

Для исследования двойного слоя и явлений адсорбции может применяться вольтамперометрия. Особые преимущества открываются при использовании таких вариантов метода, как вольтамперометрия переменного тока с синусоидальной формой переменного напряжения и импульсная. Наибольшей информативностью и точностью обладают следующие разновидности этих методов:

- для первого случая ВПТ-С с ФС - вольтамперометрия переменного тока с синусоидальной формой напряжения и фазовой селекцией активной и емкостной составляющих тока электрохимической реакции; многочастотная ВПТ-С с ФС; вольтамперометрия переменного тока с амплитудно-модулированным напряжением, в которой низкочастотное напряжение имеет синусоидальную форму и обеспечивается фазовая селекция сигналов;

- для второго случая - нормально импульсная (НИИ) и дифференциальная импульсная (ДИИ) вольтамперометрии, в которых момент измерения сигнала относительно начала приложения импульса может меняться в пределах от 0,1 - 0,5 длительности импульса.

Наиболее благоприятным режимом работы высокочастотных полярографов, используемых в таких исследованиях, является гальваностатический режим, позволяющий автоматически поддерживать амплитуду переменного напряжения на двойном слое при изменении частоты в большом диапазоне в случае, если этот режим обеспечивается емкостным балластным сопротивлением.

Для исследований двойного слоя и процессов адсорбции могут применяться следующие приборы, выпускаемые в нашей стране и за рубежом: универсальный полярограф ПУ-1 Гомельского ПО "Измеритель" (сейчас разрабатывается более универсальный вариант прибора), ЕСМ 700, выпускаемый АН ГДР, система для импедансных измерений модели 368 фирмы ПАРК США.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ НА ОБНОВЛЯЮЩЕМСЯ АЛЮМИНИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В АПРОТОННЫХ СРЕДАХ

В.А.Сафонов, С.А.Соколов

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

Электрохимические свойства алюминия изучены весьма односторонне. Так, наряду с обширным материалом по коррозионному поведению, кинетике и механизму формирования оксидных слоев, электровосстановлению из расплавов и растворов на основе органических растворителей и т.д., такой фундаментальный вопрос как строение двойного электрического слоя на АІ остается, по существу, не изученным /1/. Отдельные попытки измерить потенциал нулевого заряда на АІ в спиртовых и водных растворах были предприняты в 60-ых годах /2-5/. Однако, полученные в этих работах значения нельзя считать достаточно надежными, на что справедливо указано в /6/.

В настоящей работе для исследования электрохимических характеристик АІ-электрода была использована методика автоматических измерений на периодически обновляющейся путем среза поверхности металла /7/. Данный подход позволяет преодолеть основные методические недостатки работ /2-4/, а также, по сравнению с /5/, экспериментально оценивать интенсивности фарадеевских процессов на электроде. Последнее особенно важно с точки зрения целенаправленного подбора систем для исследований.

В качестве растворителей были использованы апротонные органические вещества γ -бутиролактон (γ -БЛ), диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилформамид (ДМФА). Растворители перед опытом подвергались тщательной очистке и осушке. Соли тетраалкиламмониевых оснований TMABF_4 , TMAClO_4 , TMAPF_6 и TBABF_4 многократно перекристаллизовывались и осушались под вакуумом в присутствии P_2O_5 . Растворы готовились и переносились в электрохимическую ячейку без контакта с атмосферой. Измерения составляющих электродного импеданса и тока от времени при разных потенциалах электрода проводились с помощью автоматического прибора ИКС-5. Потенциалы измерялись относительно насыщенного водного каломельного электрода.

В результате проведенных исследований было установлено, что изученные системы характеризуются весьма широкими облас-

тиями потенциалов, в которых интенсивность фарадеевских процессов на обновленной поверхности АІ-электрода не превышает 50 мкА/см². При этих потенциалах в течение длительного времени с момента среза измеряемые величины составляющих электродного импеданса изменяются незначительно, а частотная дисперсия не превышает 7% при переходе от 70 к 500 Гц. Эти обстоятельства позволяют предположить, что измеряемая в данных условиях емкость представляет собой емкость двойного электрического слоя АІ-электрода.

На рис. приведены С,Е-кривые, полученные в исследованных системах при различных концентрациях электролита. Как видно, эти кривые имеют характерный вид — с разбавлением электролита на них наблюдается углубляющийся минимум емкости, причем потенциалы минимума для каждой из систем не зависят от концентрации соли. Проведенный анализ этих зависимостей показал, что они хорошо согласуются с теорией Гуи-Чапмена-Грэма, а ионы исследованных солей являются поверхностно-неактивными. Таким образом, представляется вполне обоснованным

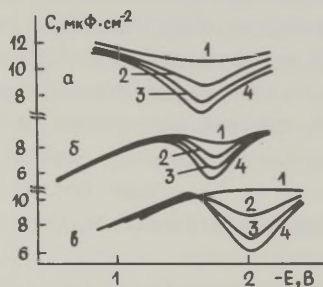


Рис. Зависимости емкости двойного слоя АІ-электрода от потенциала в растворах TBABF_4 в γ -БЛ (а), :0,1-1; 0,02-2; 0,01-3; 0,005-4; TMABF_4 в ДМСО (б), :0,1-1; 0,04-2; 0,01-3; 0,005-4; TBABF_4 в ДМФА (в), :0,1-1; 0,03-2; 0,01-3; 0,005-4.

следующий вывод: в γ -БЛ, ДМСО и ДМФА растворах поверхностно-неактивных электролитов в соответствующих областях потенциалов АІ по своим свойствам близок к идеально поляризуемому электроду, а потенциалы минимумов емкости отвечают потенциалам нулевого заряда металла. Дополнительным подтверждением этого вывода является прямолинейность зависимостей Парсонса-

Цобеля. Рассчитанный из их наклона фактор шероховатости поверхности был в пределах 1,2 - 2,0.

Интегрированием C, E -кривых были рассчитаны зависимости заряда (q) поверхности Al -электрода от потенциала и проведено их сопоставление с аналогичными данными из литературы для ртути, висмута и галлия в соответствующих растворах. Оказалось, что сдвиг экспериментальных q, E -зависимостей для Al в катодную сторону относительно q, E -зависимостей для вышеуказанных wp -металлов значительно превышает разность работ выхода между этими металлами (даже при максимально отрицательных зарядах поверхности). Эти результаты, в совокупности со слабой зависимостью емкости плотного слоя от потенциала, позволяют предположить, что для Al характерна прочная ориентированная адсорбция молекул исследованных растворителей.

Л и т е р а т у р а

1. *Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements.* / ed. A.J.Bard, Marcel Dekker Inc. N.Y., Basel. 1976. V. 6. P. 63.
2. Taruszewski B., Kozlowski Z. // *Rocz.Chem.* 1962. V. 36. P. 1873.
3. Taruszewski B., Kozlowski Z. // *Rocz.Chem.* 1964. V. 38. P. 1964.
4. Taruszewski B., Kozlowski Z. // *Soc. sci. Lodz. Acta Chim.* 1965. V. 10. P. 5.
5. Andersen T.N., Anderson T.L., Eyring H. // *J. Phys. Chem.* 1969. V. 73. P. 3562.
6. Фрумкин А.Н. // Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979. С. 52.
7. Зелинский А.Г., Бек Р.Ю. // *Электрохимия.* 1985. Т. 21. С. 66.

ДВОЙНОЙ СЛОЙ И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

И.Е.Стась, В.А.Брамин

Алтайский государственный университет

Воздействие высокочастотного электромагнитного поля на систему электрод-раствор приводит к существенному изменению скорости электрохимических реакций. Величина тока реакции зависит от таких параметров налагаемого поля, как частота и напряженность. Ранее авторами было установлено влияние поля на скорость диффузионно-контролируемых процессов на примере восстановления ионов Cd , Pb , Tl , Cu и др. /1/. Изучен диапазон частот 30–200 МГц, определены частоты, при которых увеличение тока максимально для каждого элемента. Показано, что скорость электродного процесса возрастает в результате изменения состояния ионов в растворе – ослабления связей между ионами и молекулами растворителя, что приводит к увеличению подвижности ионов, о чем свидетельствуют данные по измерению коэффициентов диффузии ионов в растворе.

Однако воздействие ВЧ-поля на электрохимическую систему нельзя свести только к процессам, происходящим в объеме раствора. Коэффициенты диффузии ионов при экстремальных частотах возрастают в 2–4 раза, тогда как наложение на ячейку электромагнитного поля позволяет повысить величину тока реакции на порядок и более. Эффект увеличения тока обнаружен не только для диффузионно-контролируемых процессов, но и для процессов, лимитируемых собственно электрохимической стадией. Так, скорость восстановления ионов Zn на фоне 1 М NaOH ($\kappa_{\text{в}} = 7,4 \cdot 10^{-5}$ см/с /2/) в ВЧ-поле частотой 110 и 148 МГц превосходит скорость этого процесса в отсутствие поля на 60–80%.

Помимо увеличения тока реакции во внешнем поле, наблюдается смещение потенциала максимума вольтамперной кривой в положительную сторону, зависящее также от частоты и напряженности поля. Смещение потенциала прямо пропорционально напряженности поля в интервале 0,1–0,8 В/см, дальнейшее увеличение напряженности не влияет на его величину. Зависимость потенциала от частоты сложнее, она носит экстремальный характер, максимальный сдвиг потенциала наблюдается при частотах, характерных для каждого элемента. При оптимальных пара-

метрах ВЧ-поля сдвиг потенциала составляет 150–250 мВ.

Все эти факты свидетельствуют о влиянии ВЧ-поля на кинетику электродной реакции, об изменении специфического взаимодействия реагирующих веществ с поверхностью электрода.

Методом инверсионной вольтамперометрии по значениям ширины кинетической ветви анодного пика и потенциала пика при различных скоростях развертки потенциала определены константы скорости процесса восстановления ионов Cd на фоне $0,1 \text{ М КНО}_3$ при различных частотах ВЧ-поля в диапазоне 88–186 МГц. Показано, что варьирование частоты внешнего поля заметно изменяет скорость электродной реакции. Так, в отсутствие поля $k_s = 0,38$, а при частотах 88 и 186 МГц – 0,85 и 1,25 см/с соответственно, т.е. при этих частотах восстановление Cd на ртутном электроде протекает в 2–3 раза быстрее. При других частотах значения k_s колеблются в пределах 0,3–0,5 см/с. Полученные данные позволяют сделать предположение об изменении структуры д.э.с. в ВЧ-поле. В пользу данного предположения свидетельствует также факт уменьшения величины остаточного тока при снятии вольтамперных кривых Cd и Pb в ВЧ-поле. Остаточный ток, определяемый в отсутствие растворенного кислорода главным образом током заряжения д.э.с., уменьшается на 40–60% в интервале частот 80–140 МГц.

Воздействие ВЧ-поля на процессы в двойном электрическом слое может привести к изменению величины адсорбции поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ), оказывающих влияние на скорость протекания электродных процессов. Было изучено влияние ВЧ-поля на адсорбцию α -нафта на ртути. Известно, что адсорбция нейтральных органических молекул ароматического ряда приводит к уменьшению скорости электрохимических реакций в области потенциалов адсорбции, что объясняется эффектом блокирования поверхности – уменьшением площади электрода, на которой может протекать реакция. В результате чувствительность определения полярографических методов анализа в присутствии ПАОВ снижается.

Изучено влияние ВЧ-поля на величину аналитического сигнала Cd ($c = 2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$) на фоне $0,1 \text{ М КНО}_3$ в присутствии α -нафта различной концентрации. Степень ингибирования электродной реакции определялась по понижению тока пика в присутствии ПАОВ. Электролиз проводился из неперемешиваемого раствора. Потенциал электролиза $E_z = -1,0 \text{ В}$, время электролиза $t_z = 1 \text{ мин.}$, скорость изменения потенциала $v = 0,02 \text{ В/с}$. Результаты измерений тока пика Cd при различных частотах

Таблица

Влияние ВЧ-поля на ток пика Cd ($1 \cdot 10^{-7}$ А)

| Состав электролита | Частота, МГц | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0 | 70 | 88 | 100 | 120 | 150 | 170 | 180 | 186 | 190 |
| 0,1 М КНО ₃ | 3,0 | 7,2 | 8,0 | 4,6 | 5,3 | 5,4 | 5,5 | 6,0 | 6,1 | 5,7 |
| 0,1 М КНО ₃ + α-нафтол | 1,0 | 3,4 | 4,6 | 3,0 | 4,4 | 4,6 | 5,6 | 6,0 | 6,1 | 5,6 |

внешнего поля без добавления α-нафтола и при концентрации α-нафтола $6 \cdot 10^{-2}$ М представлены в таблице.

Установлено, что вид зависимости тока пика от частоты ВЧ-поля в присутствии α-нафтола не изменяется. Максимальное увеличение тока наблюдается при одних и тех же частотах 88 и 186 МГц. Ток пика в присутствии α-нафтола практически при всех частотах превосходит ток пика, наблюдаемый без наложения поля. Однако в интервале частот 70–170 МГц значения тока меньше значений, полученных в ВЧ-поле, но без добавления α-нафтола. Поэтому невозможно сделать однозначный вывод о том, вызвано ли увеличение пика в ВЧ-поле десорбцией α-нафтола с поверхности ртути или ускорением диффузионных процессов в объеме раствора. При частотах, превышающих 170 МГц, ток пика в присутствии α-нафтола равен току пика в его отсутствие, что свидетельствует о полной десорбции α-нафтола с поверхности электрода, а также о совместном проявлении объемного и двойнослойного эффектов воздействия ВЧ-поля. Десорбирующее воздействие ВЧ-поля подтверждается результатами определения k_s . Введение в раствор α-нафтола снижает k_s до 0,17 см/с. Наложение же ВЧ-поля частотой 180–186 МГц приводит к ее возрастанию до 1,1–1,2 см/с.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что проведение ИВ-анализа в ВЧ-поле позволяет повысить чувствительность определения как за счет ускорения процесса массопереноса, так и за счет десорбции примесей ПАОВ с поверхности электрода.

Л и т е р а т у р а

1. Каплин А.А., Врамин В.А., Стась И.Е. О влиянии внешних полей на параметры электрохимических процессов. Черкассы: ОНИИТЭХИМ. Деп. № 458-хп. 22.04.87.
2. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. М.: Химия. 1983.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДВУМЕРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОДАХ

Е.В.Стенина

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

В последние годы наблюдается заметный рост числа исследований, посвященных изучению адсорбции и влияния на электрохимическую кинетику особо прочных, так называемых двумерных конденсированных адсорбционных слоев поверхностно-активных органических соединений (ПАОВ). Последние представляют собой двумерный аналог конденсированной фазы, чем и определяется резкое отличие их свойств от свойств обычных адсорбционных слоев, являющихся двумерным аналогом газовой фазы.

О формировании конденсированного адсорбционного слоя на границе электрод/раствор свидетельствует характерная форма кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода (C, E -кривые) с резкими скачками дифференциальной емкости и отсутствием пиков при потенциалах адсорбции-десорбции, где имеет место двумерный фазовый переход. Указанные особенности адсорбционного поведения обнаружены в настоящее время для многих веществ, принадлежащих к различным классам органических соединений: вещества алифатического ряда, терпеноиды, пуриновые и пиримидиновые основания, некоторые органические катионы, вещества, обладающие алмазоподобной каркасной структурой.

Найденные для ряда ПАОВ, формирующих двумерные конденсированные слои на электроде, величины аттракционной постоянной (a) в изотерме адсорбции Фрумкина лежат в интервале $4+6$, что в несколько раз превышает значения, характерные для обычных адсорбционных слоев. Именно этим обстоятельством объясняется рост поверхностной активности ПАОВ, образующих конденсированные адсорбционные слои, по сравнению с обычными ПАОВ, поскольку величины энергии взаимодействия органических молекул с поверхностью электрода близки в обоих случаях.

При практически полном заполнении поверхности электрода двумерным конденсированным слоем ПАОВ в ряде случаев на C, E -кривых наблюдается изменение дифференциальной емкости

с потенциалом, что связывается с эффектами структурообразования в адсорбционном слое. Последние обусловлены переориентацией молекул на границе электрод/раствор под действием электрического поля двойного слоя. Образование устойчивых структур конденсированного слоя в достаточно широкой области потенциалов удается наблюдать при адсорбции производных адамантана с достаточно большим по размерам (не менее каркасной части молекулы) заместителем в боковой цепи.

Скорость формирования конденсированных адсорбционных слоев на межфазной границе электрод/раствор в отличие от обычных адсорбционных слоев лимитируется не только диффузионной стадией, но и стадиями, связанными с формированием прочного адсорбционного слоя. Скорость последних, как установлено, весьма чувствительна к воздействию электростатических факторов.

Одной из характерных особенностей ПАОВ, способных к образованию особо прочных адсорбционных слоев на электродах, является гораздо более сильное проявление эффекта высаливания при электрохимических измерениях, чем это свойственно обычным органическим соединениям. Эта особенность выражается при двумерной конденсации в значительно больших сдвигах потенциала десорбции ПАОВ с концентрацией электролита фона.

К настоящему времени установлено, что факторы, благоприятствующие установлению прочных межмолекулярных связей в адсорбционном слое, способствуют формированию двумерных конденсированных слоев ПАОВ на электродах. К ним относятся, например, отсутствие заряда и большого дипольного момента у органической частицы, малая ее гидрофильность, отсутствие посторонних поверхностно-активных соединений в системе, увеличение времени формирования адсорбционного слоя. Одним из важнейших факторов этого типа является структура органической молекулы.

Наиболее прочные адсорбционные слои образуются при адсорбции на электроде молекул алмазоподобной каркасной структуры (например, производных адамантана). Очевидно, что жесткая, лишенная угловых напряжений и обеспечивающая практически предельно плотную упаковку в адсорбционном слое, структура таких молекул является чрезвычайно благоприятным фактором для формирования двумерной конденсированной фазы на границе электрод/раствор.

Способность к формированию прочных межмолекулярных связей обуславливает еще одну уникальную особенность двумерных конденсированных слоев, коренным образом отличающую их от обычных адсорбционных слоев. В соответствии с высокой величиной α изотерма адсорбции этих соединений имеет сильно выраженную S-образную форму, что предопределяет возможность протекания в адсорбционном слое неравновесных фазовых переходов. Сопоставление этих данных с соответствующими изотермами двумерного давления показывает, что неравновесные фазовые переходы к метастабильному состоянию конденсированного слоя приводят к резкому повышению пограничного натяжения.

Указанный необычный для ПАОВ эффект вызывает перемещение поверхности жидкого электрода из окружающих областей с меньшим σ по направлению к центрам образовавшихся зародышей, что должно способствовать устойчивому формированию ассоциатов из молекул ПАОВ. Таким образом, при двумерной конденсации ПАОВ в неравновесных условиях на подвижной межфазной границе электрод/раствор возникают тангенциальные движения, получившие в литературе название тангенциальных движений третьего рода. Модель кластерной области, предполагающая практически полное объединение молекул ПАОВ при частичном заполнении ими поверхности электрода, позволяет количественно описать экспериментальные зависимости тока от потенциала, от степени заполнения поверхности электрода ПАОВ и от времени при возникновении тангенциальных движений третьего рода.

Исследование протекания редокс-реакций на полностью покрытой конденсированным слоем поверхности ртутного электрода позволило установить новый механизм действия ПАОВ на электродные реакции, который заключается в туннелировании электрона к разряжающейся частице через заполненные водой поры конденсированного слоя и сопровождается резким уменьшением гетерогенной константы скорости электрохимической реакции. При электровосстановлении анионов второй группы, в элементарном акте которого наряду с электронами принимают участие доноры протонов, адсорбция двумерных конденсированных слоев на электроде приводит, во многих случаях к практически полному торможению процесса, что объясняется изменением свойств доноров протона в связи с перемещением зоны реакции на границу двумерный конденсированный слой/раствор.

ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ, КОВАЛЬТЕ И НИКЕЛЕ

Ю.К.Тамм, Л.В.Тамм, П.М.Варес, Я.И.Арольд

Тартуский государственный университет

Проведено систематическое исследование влияния анионов Cl^- , Br^- и I^- на величину перенапряжения η и емкость C исследуемых электродов. Измерения выполнены на электродах из железа с различной структурой и чистотой, электролитического кобальта К-О, поликристаллического никеля с механически и химически полированной поверхностью и на отдельных гранях монокристалла никеля. Емкость определяли по кривым спада перенапряжения (КСП) и по кривым переключения тока (КПТ). Методика проведения измерений существенно не отличалась от описанной ранее.

Установлено, что на всех изученных металлах галогенид-ионы повышают η в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Величина повышения перенапряжения $\Delta\eta$ зависит от концентрации галогенида, природы металла, способа подготовки поверхности электрода и плотности поляризующего тока. Ионы Cl^- оказывают слабое влияние на η . Однако, поскольку они вызывают некоторый рост емкости двойного электрического слоя $C_{\text{дв}}$, можно утверждать, что слабое влияние ионов Cl^- на η обусловлено не ничтожно малой адсорбцией, а тем, что основные составляющие, которые определяют значение $\Delta\eta$: $\Delta\eta_{\psi_1}$ (понижение η из-за смещения ψ_1 -потенциала в отрицательную сторону) и $\Delta\eta_{\text{адс}}$ (повышение η из-за ослабления связи Me-H под влиянием адсорбирующегося галогенида), в данном случае одного порядка и поэтому суммарный эффект $\Delta\eta = \Delta\eta_{\psi_1} + \Delta\eta_{\text{адс}}$ имеет лишь небольшое положительное значение.

Ионы Br^- и I^- адсорбируются сильнее и вызывают более существенное повышение η . При этом адсорбируемость галогенидов растет при смещении потенциала в положительную сторону. В результате этого коэффициент наклона полулогарифмических поляризационных кривых имеет тенденцию уменьшаться с ростом концентрации галогенида в растворе. Ряд эффектов зависит от способа подготовки электрода. Наиболее рельефно это проявляется в случае никеля. Так при концентрации ионов $\text{I}^- 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ на механически полированном электроде $\Delta\eta$ дости-

гает 135 мВ, а на химически полированном электроде лишь 40 мВ.

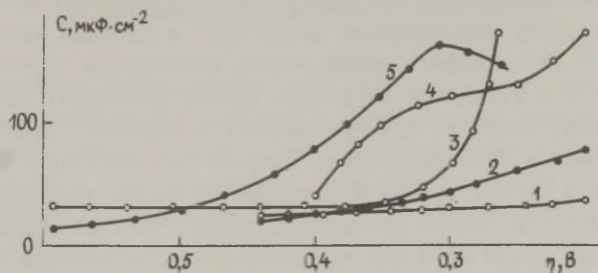


Рис. C, η -кривые в 0,25 М H_2SO_4 (1,3) и в присутствии 0,01 М I^- (2,4,5) на железе (3,5) и никеле (1,2,4) с механически (4) и химически (1,2) полированной поверхностью.

Галогенид-ионы оказывают существенное влияние на емкость $C_{дв}$. Как правило, ионы Cl^- и Br^- несколько увеличивают, а ионы I^- понижают $C_{дв}$. На C, η -зависимостях, рассчитанных вдоль КСП, наблюдается pseudocapacitance, величина которой зависит от природы металла и галогенида (рис.), концентрации галогенида и диапазона измерения η при снятии КСП. Наибольшая pseudocapacitance обнаружена при адсорбции ионов I^- на никеле. Эта pseudocapacitance обусловлена ионизацией атомарного водорода, который вытесняется с поверхности электрода адсорбирующимся галогенидом. Вытесняемый водород является равновесным – в растворах, которые не содержат галогенид-ионов, он имеется на поверхности электрода при $\eta = 0$, а под влиянием адсорбирующихся галогенидов приобретает электрохимическую активность в катодной области потенциалов.

Исследования на отдельных гранях монокристаллического никеля показали, что кристаллография металла оказывает существенное влияние на поляризационные и емкостные свойства электрода. Установлено, что грань (100) имеет наиболее отличающиеся адсорбционные свойства. На этой грани форма поляризационных кривых существенным образом зависит от концентрации I^- -ионов и на C, η -кривых имеется острый максимум. Такие явления указывают на то, что на грани (100) адсорбция I^- -ионов происходит в весьма узкой области потенциалов.

Влияние галогенид-ионов на η наиболее часто связыва-

ется только с изменением ψ_1 -потенциала и прочности связи Me-H. Однако, по-видимому, в случае металлов группы железа немаловажную роль играет и изменение прочности связи Me-OH₂. Ослабление этой связи при адсорбции галогенидов приводит не только к росту концентрации ионов H₃O⁺ в плотной части двойного слоя (этот эффект можно учесть изменением ψ_1 -потенциала), но и к изменению некоторых других факторов, от которых зависит скорость электрохимической реакции (расстояние и вероятность туннелирования, энергия реорганизации растворителя). В случае металлов, которые способны поглощать атомарный водород, может возникнуть дополнительный эффект. При ослаблении связи Me-H под влиянием адсорбирующегося галогенида нарушается равновесие между адсорбированными на поверхности и адсорбированным в металле водородом. Поскольку адсорбированный водород повышает η /5/, то уменьшение его количества в поверхностном слое металла может привести к некоторому понижению η . Такое явление наблюдалось в некоторых случаях на химически полированных поли- и монокристаллических электродах.

Л и т е р а т у р а

1. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В. // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1974. Вып. 332. С. 3.
2. Тамм Л.В., Тамм Ю.К., Паст В.Э. // Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 1382.
3. Варес П.М., Тамм Ю.К., Паст В.Э. // Электрохимия, 1981. Т. 17. С. 327.
4. Арольд Я.И., Тамм Ю.К. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VIII. Тарту: Изд-во ТГУ, 1988. С.21.
5. Кришталик Л.И. // Электрохимия. 1966. Т. 2. С. 616.

ДВИЖЕНИЕ ГАЗА В ДИФфуЗИОННОМ СЛОЕ

Т.Т.Тенно, А.А.Маширин

Тартуский государственный университет

Кинетика электрохимической реакции газа на границе раствор электролита — электрод в общем случае зависит от диффузионного движения газа в слое раствора электролита. В настоящей работе рассматриваются уравнения движения газа в диффузионном слое по оси координат $O-x$ при воздействии градиента концентрации газа $(\partial c/\partial x) < 0$.

За время $\Delta\tau$ через поверхность ΔA_x , перпендикулярную оси координат $O-x$, в положительном направлении проходит количество m_1 газа и в обратном направлении — m_2 газа

$$m_1 = k_x \cdot \Delta V_x \cdot c_1, \quad (1)$$

$$m_2 = k_x \cdot \Delta V_x \cdot c_2, \quad (2)$$

где k_x — вероятность теплового движения газа в направлении оси координат $O-x$; $\Delta V_x = \Delta A_x \cdot \Delta \bar{x}$ — объем диффузионного слоя; $\Delta \bar{x} = \sqrt{k_\tau \cdot \Delta\tau}$ — среднее квадратичное смещение газа за время $\Delta\tau$ /1/; k_τ — коэффициент зависимости $\Delta \bar{x}$ от $\Delta\tau$; $c_1 = c_x - \frac{\Delta \bar{x}}{2} (\partial c/\partial x)_x$ — концентрация газа в объеме ΔV_x , где $c_1 > c_x$; $c_2 = c_x + \frac{\Delta \bar{x}}{2} (\partial c/\partial x)_x$ — концентрация газа в объеме ΔV_x , где $c_2 < c_x$; c_x — значение концентрации газа при координате x .

Результирующее количество Δm газа, проходящего через ΔA_x за время $\Delta\tau$, определяется уравнением

$$\Delta m = m_1 - m_2 = -\Delta A_x \cdot k_x \cdot k_\tau (\partial c/\partial x)_x \cdot \Delta\tau. \quad (3)$$

Уравнения (1)–(3) справедливы при условии $(\partial c/\partial x)_x = \text{const}$ в пределах интервала $x \pm \Delta \bar{x}$.

В соответствии с первым законом Фика то же количество газа Δm через ΔA_x за $\Delta\tau$ определяется уравнением

$$\Delta m = -\Delta A_x \cdot D \cdot (\partial c/\partial x)_x \cdot \Delta\tau, \quad (4)$$

где D — коэффициент диффузии газа.

На основании уравнений (3) и (4) получаем равенство

$$k_x \cdot k_\tau = D. \quad (5)$$

При равномерном тепловом движении газа его диффузионное движение является неравновесной составляющей теплового движения, обусловленной градиентом $(\partial c/\partial x)_x < 0$ и направленной в положительном направлении оси $O-x$. В диффузионном

движении также с равной вероятностью может участвовать каждая молекула газа всего количества молекул m_x в объеме ΔV_x . Эта вероятность ниже, чем вероятность участия в тепловом движении в том же направлении оси координат 0-x. Указанное снижение вероятности выражается уравнением средней скорости диффузии \bar{v}_d

$$\bar{v}_d = \bar{v} \frac{\Delta m}{m_x}, \quad (6)$$

где $\bar{v} = \Delta x / \Delta \tau$ - средняя квадратичная скорость теплового движения газа; $m_x = c_x \cdot \Delta V_x$ - количество газа в объеме ΔV_x при координате x .

Подставляя ранее показанные выражения, из выражения (6) получаем уравнение скорости движения газа в диффузионном слое

$$\bar{v}_d = -k_x \cdot k_\tau \frac{(\partial c / \partial x)_x}{c_x} = -D \frac{(\partial c / \partial x)_x}{c_x}. \quad (7)$$

Уравнения (6) и (7) справедливы при условии $\bar{v}_d \leq v$, так как скорость диффузионного движения \bar{v}_d является усредненной составляющей скорости теплового движения \bar{v} . Полученное уравнение (7) справедливо в любой области Δx , в пределах которой соблюдается условие $(\partial c / \partial x)_x = \text{const}$. В такой области по первому закону Фика выполняется равенство

$$j_x = -D \cdot (\partial c / \partial x)_x, \quad (8)$$

где j_x - плотность потока диффузии газа при координате x .

Подставляя выражение (8) в (7) получим для скорости диффузионного движения газа следующую формулу

$$\bar{v}_d = j_x / c_x. \quad (9)$$

Из выражения (9) можно определить дифференциал времени диффузии $d\tau$

$$d\tau = dx \frac{c_x}{j_x}. \quad (10)$$

Время τ диффузии газа в некоторой области диффузионного слоя от $x=0$ до $x=l_d$ определяется интегралом от дифференциала (10)

$$\tau = \int_0^{l_d} \frac{c_x}{j_x} dx. \quad (11)$$

В случае стационарного режима диффузии зависимость c_x от x имеет линейный характер, имеющий следующий вид при предельной диффузии, когда $c_x = 0$ при $x = l_d$

$$c_x = c_0 (1 - x/l_d), \quad (12)$$

где c_0 - значение c_x при $x=0$.

Интеграл (II) для указанной зависимости (I2) имеет решение для времени диффузии τ

$$\tau = l_d^2 / 2D . \quad (I3)$$

Таким образом, получено известное выражение /2/ для времени диффузии. Изложенный вывод формулы τ (I3) показал, что эта формула справедлива только для стационарного режима диффузии. Применимость уравнения (I3) для широкого круга динамических процессов нуждается в уточнении.

Л и т е р а т у р а

1. Николаев Н.И. Диффузия газа в мембранах. М.: Химия, 1980, С. 40.
2. Липатов С.М. Физико-химия коллоидов. М.-Л.: Госхимиздат, 1948. С. 59.

ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АТОМНОЙ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ И СВОЙСТВА ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ СЕРЕБРЯНЫЙ ЭЛЕКТРОД / РАСТВОР

М.Н.Тер-Акопян, В.К.Чубарова, Э.С.Севастьянов
Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

Существенная зависимость потенциалов нулевого заряда (п.н.з.) от кристаллографической структуры серебряных электродов была впервые экспериментально обнаружена из измерений зависимостей дифференциальной емкости от потенциала на гранях (III) и (100) монокристалла серебра /1/. Уже в этой работе была сделана попытка связать разницу в значениях п.н.з. с разной плотностью упаковки атомов на поверхности. В дальнейшем более детально связь п.н.з. и атомного рельефа поверхности была прослежена при исследованиях ряда граней различных индексов монокристаллов серебра и золота /2, 3/. При этом было найдено, что п.н.з. грани тем более отрицательно, чем больше атомная шероховатость ее поверхности. Значения п.н.з. граней серебра, так же как и исследованных в настоящей работе поликристаллических и монокристалличес-

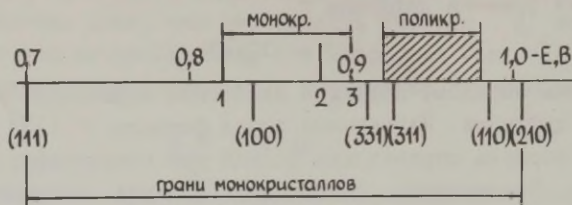


Рис. Сопоставление значений п.н.з. кристаллографически неоднородных поверхностей поли- и монокристаллических серебряных электродов и п.н.з. отдельных граней монокристаллов серебра.

ких электродов, показаны на рисунке.

Наименее и наиболее отрицательные значения п.н.з. имеют грани (III) - с наиболее плотной упаковкой атомов и грань (210) - с максимально возможной атомной шероховатостью, соответственно. Смещение п.н.з. в отрицательную сторону с увеличением атомной шероховатости в /1-3/ было связано с уменьшением работы выхода при увеличении атомной шероховатости. Согласно существующим представлениям /4,5/, при увеличении атомной шероховатости усиливается эффект сглаживания электронной плотности между поверхностными атомами металла, приводящий к понижению работы выхода. По данным /2,3,5/ наиболее резкие изменения работы выхода и п.н.з. происходят при нарушении атомного рельефа поверхностей, имеющих достаточно высокую плотность упаковки атомов, например, граней (III) или (100). С другой стороны, поверхности данного металла, характеризующиеся сравнительно высокой атомной шероховатостью, имеют близкие по значениям п.н.з.

Представления о связи п.н.з. с атомным рельефом поверхности могут быть использованы для описания свойств поликристаллических поверхностей. В настоящее время часто принимается, что между значениями п.н.з. отдельных участков поверхности поликристаллического электрода существует такое же различие, как и между п.н.з. отдельных граней низких индексов монокристалла. При этом не учитывается, что на поверхность поликристаллического электрода могут выходить грани более высоких индексов, а также, что поверхность поликристаллического электрода может содержать большое число

микродефектов, изменяющих ее атомный рельеф. Согласно рассмотренным закономерностям микродефекты не могут изменять существенно п.н.з. участков поверхности поликристалла, представляющих собой грани с достаточно высокой атомной шероховатостью. С другой стороны, микродефекты должны заметно смещать в отрицательную сторону п.н.з. участков граней с низкой атомной шероховатостью. Вследствии этого все участки поверхности поликристаллического электрода могут иметь близкие значения п.н.з. даже в случае металлов с большими различиями п.н.з. граней низких индексов.

Изложенный подход позволяет объяснить применимость к поликристаллическим серебряным электродам классических представлений о свойствах двойного слоя границы электрод/раствор /6/ и рассматривать экспериментально определенные значения п.н.з. поликристаллов серебра как характеризующие среднюю атомную шероховатость их поверхности. Представления об определяющей роли атомного рельефа поверхности были также использованы для рассмотрения экспериментальных данных, полученных на кристаллографически неоднородных поверхностях монокристалла серебра /7,8/.

Л и т е р а т у р а

1. Будевски Е., Витанов Т., Севастьянов Э.С., Попов А. // Электрохимия. 1969. Т. 5. С. 90.
2. Lecoeur J., Andro J., Parsons R. // Surface Sci. 1982. V. 114. P. 320.
3. Bachetta M., Trasatti S., Doubowa L., Hamelin A. // J. Electroanalyt. Chem. 1986. V. 200. P. 389.
4. Smoluchowski R. // Phys. Rev. 1941. V. 60. P. 661.
5. Besocke K., Krahle-Urban B., Wagner H. // Surface Sci. 1977. V. 68. P. 39.
6. Севастьянов Э.С., Чубарова В.К., Тер-Акопян М.Н. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 1346.
7. Тер-Акопян М.Н., Севастьянов Э.С. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 1106.
8. Севастьянов Э.С., Тер-Акопян М.Н., Чубарова В.К., Лейкис Д.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1986. Т.6. С.41.

ЗАРЯЖЕННЫЕ И НЕЗАРЯЖЕННЫЕ АНОДНЫЕ ПЛЁНКИ НА МЕТАЛЛАХ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРУ ДВОЙНОГО СЛОЯ И НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ХЛОРА

Ю.М.Тюрин, В.И.Наумов, А.Л.Галкин, В.В.Изотова

Горьковский политехнический институт им. А.А.Жданова

Для описания электродных процессов широко используется модель энергетически неоднородной поверхности с биографической или индуцированной неоднородностью, предполагающая зависимость теплоты хемосорбции ($\Delta H_{\text{адс}}$) от содержания частиц на поверхности. По Будару индуцированная неоднородность является прерогативой дипольных слоёв, воздействующих на работу выхода электрона (РВЭ, $\Delta\lambda$): $\Delta H_{\text{адс}}(\theta) \approx 0,5 \Delta\lambda(\theta) / I$.

Ранее мы показали, что в области протекания анодных реакций окисления поверхности и разряда воды и анионов ($I_2 + 3,0 \text{ В}$) на платине, родии, палладии и иридии под воздействием поля ячейки возникают, а при его отключении самопроизвольно разрушаются неравновесные диссипативные анодозлектретные структуры. Последние увеличивают РВЭ, сдвигают ПНЗ металла в положительную сторону, участвуют в реализации скачка потенциала на границе электрод/раствор с вкладом $0 \leq \Delta\lambda_{\text{скач}} / \Delta E = - \bar{e} \Delta\lambda / E \leq I$, где $\Delta\lambda$ — изменение поверхностного потенциала при изменении его электродного потенциала на ΔE . Генезис-деградация структур связывается с инжектированием — оттоком электронов через барьер из металла на акцепторные уровни анодной плёнки и наоборот и формально описывается как индуцирование диполей, обладающих остаточной поляризацией. Установлено также, что при $E = \text{const}$ 1,4 В на электродах могут сосуществовать как заряженные (увеличивающие РВЭ), так и незаряженные (не влияющие на РВЭ) плёнки хемосорбированного кислорода (ХК) и окислов /2/.

В развитие этого с использованием методов гальваностатических ($E - \tau$), потенциостатических ($I - \tau$), потенциодинамических ($I - E$) кривых и метода КРП (см. /2/) в данном исследовании для растворов 0,1 — 10М HCl на платине установлено, что: 1. Плёнка ХК является двухслойной. Первый слой ХК ($\theta = q / 2q_H \leq 1,0$; ХК-1) является заряженным во всех исследованных растворах, а второй ($\theta \geq 1$; ХК-2+ХК-3) — при $[HCl] \leq 3M$, но незаряженным в 6М HCl. 2. Незаряженные анодные плёнки второго слоя на фоне 6М HCl при $E = \text{const}$ авто-

ингибируют окисление поверхности по механизму блокировки (рис., кр.1):

$$i = \text{const}_1 (1 - \theta_N) \quad (I)$$

и аналогичным образом тормозят реакции выделения хлора и кислорода (РВХ+РВК):

$$i = i_I (1 - \theta_N) + i_{II} \theta_N \quad (2)$$

с той разницей, что если в ходе окисления реакция локализована лишь на участках, свободных от кислорода второго слоя, то процесс РВХ+РВК протекает как на свободной, так и на занятой кислородом второго слоя поверхности и при условии, что второй слой ХК каталитически менее активен, чем первый слой ($i_{II} < i_I$ при всех E). В этих уравнениях $\theta_N = \theta_{\tau} - \theta_I / \theta_{II} - \theta_I$ — нормированное заполнение электрода вторым слоем ХК; θ_I и θ_{II} — предельные заполнения электрода первым и вторым слоем ХК; θ_{τ} — текущее заполнение; i_I и i_{II} — значения скорости РВХ+РВК при $\theta_N = 0$ (на первом слое ХК) и при $\theta_N = 1$ (на втором слое ХК) соответственно. 3. Заряженные плёнки второ-

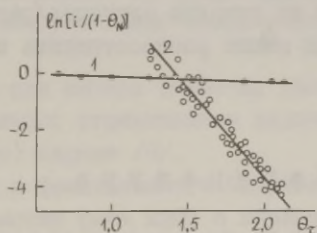


Рис. Зависимость нормированной скорости окисления платины на фоне 6М (1) и 1М (2) HCl от кислородного заполнения при $E_{\text{ок}}$: 2,5 В (1), 2,0 ÷ 2,5 В (2).

го слоя на фоне 1 и 3М HCl при $E = \text{const}$ автоингибируют реакции окисления поверхности по уравнению (рис., кр.2):

$$i = \text{const}_2 (1 - \theta_N) \exp(-g_N \theta_N) \quad (3)$$

и тормозят РВХ+РВК по уравнению:

$$i = \text{const}_3 \exp(-g_N \theta_N), \quad (4)$$

где $g_N > 0$ — фактор неоднородности, формально определяющий

возрастание энергии активации процессов по мере накопления кислорода второго слоя.

Таким образом, в случае заряженных плёнок кинетика рассматриваемых процессов описывается в модели энергетически неоднородной ($\varepsilon_N > 0$), а в случае незаряженных плёнок — в модели энергетически однородной ($\varepsilon_N = 0$) поверхности, как это и следует из модели /1/. В рамках такого подхода неоднородность поверхности является индуцированной.

В /3/ высказано иное предположение: экспонента в ур. 3 и 4 отражает изменение эффективного потенциала в плоскости нахождения реакционных центров реагирующих частиц, обусловленное компенсацией части скачка потенциала в заряженной анодной плёнке, а не зависимость теплоты адсорбции от заполнения. Получено и на примере РВК на платине из растворов серной кислоты экспериментально проверено уравнение:

$$\beta_{\text{каж}} = \beta_{\text{ист}} \left(1 - K \frac{\Delta \Delta x}{\Delta E} \right), \quad (5)$$

учитывающее торможение РВК через изменение кажущегося коэффициента переноса $\beta_{\text{каж}}$ при изменении вклада дипольных слоёв в скачок потенциала на границе электрод/раствор. Не исключено, что такой подход можно распространить и на рассматриваемую систему.

Л и т е р а т у р а

1. Гилеади Е., Конуэй Б. Современные аспекты электрохимии. М.: Мир, 1967. 392 с.
2. Изотова В.В., Стародубровская И.Н., Наумов В.И., Тюрин Ю.М. // Электрохимия. 1982. Т.7. С.899.
3. Тюрин Ю.М. Дис...докт.хим.наук. М., МГУ, 1978.

ЭФФЕКТЫ ЗАРЯДОВОЙ НЕЛИНЕЙНОСТИ И ПОСТОЯНСТВА УГЛА СДВИГА ФАЗ ИМПЕДАНСА ДВОЙНОГО СЛОЯ

А.Е.Укше

Отделение Института химической физики Академии наук СССР

Поведение двойного электрического слоя принято считать эквивалентным поведению идеального конденсатора. Однако для твердых электродов такое поведение удается наблюдать очень редко - отклонения особенно сильны в области низких и инфранизких частот. В этом частотном диапазоне параллельно емкости двойного слоя C_{dl} обычно оказывается включенным адмиттанс, получивший название элемента постоянного угла сдвига фаз (ПСФ), поскольку его можно определить уравнением /1/:

$$Y = A(i\omega)^P.$$

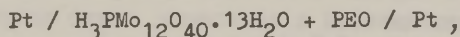
Появление элемента ПСФ в эквивалентных схемах самых разных электрохимических систем с жидкими и твердыми электролитами может быть обусловлено двумя причинами:

- наличием сильных локальных неоднородностей границы электрод-электролит, которые можно представить, как фрактальности /2/;

- возникновением при низких частотах релаксационного процесса, обусловленного ограничением величины поверхностного (адсорбированного) заряда /3/.

Предположение о фрактальности вызывает некоторые сомнения, особенно, когда речь идет о гладких электродах или об электродах, контактирующих с твердыми электролитами. Настоящая работа посвящена анализу эффекта ПСФ, обусловленного релаксационным процессом.

Был измерен импеданс электрохимических ячеек



в которых использован протонный электролит - гидрат молибдо-фосфорной кислоты - как в чистом виде, так и в смеси с полиэтиленоксидом (PEO). Составляющие адмиттанса границы электрод-электролит $Y_i = R_p^{-1} + i\omega C_p$ определяли из импеданса ячейки после исключения объемного сопротивления электролита. Результаты представлены на рисунке в виде годографа вектора $D_i = (\omega R_p)^{-1} + iC_p$. Линейный характер годографа согласуется с предположением о параллельном включении ем-

кости двойного слоя и элемента ПСФ.

Постоянство сдвига фаз наблюдается, однако, только при частотах ниже критической (рис.). Существование критической частоты естественно объясняется, если предположить, что эффект ПСФ возникает только после того, как переносимый через систему в процессе измерений заряд превысит некоторую граничную величину, определяемую ограничением количества ионов,

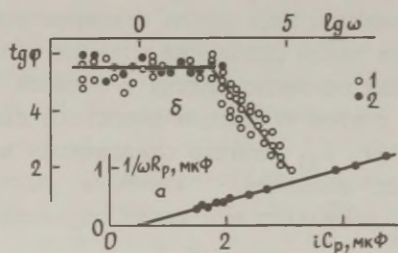


Рис. а - Годограф вектора D_i ; цифры у точек - частота в герцах; б - зависимость угла сдвига фаз от частоты. Граница $Pt / xH_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O + (1-x)PbO, T=273K$; 1- $x=1,0, 2-x=0,8$.

образующих поверхностный заряд. В результате этого ограничения избыточные ионы вытесняются в глубину электролита и возникает объемный заряд, релаксация которого происходит по закону механической неупругой деформации ($\epsilon = \beta t^{1-p}$). Механизм образования такого заряда отличается от механизма образования обычного диффузного заряда, который определяется тепловым движением ионов. Поэтому он может возникать и в концентрированных растворах и в твердых электролитах.

Если считать емкость объемного заряда пропорциональной его толщине и перейти с помощью преобразования Хэвисайда от временных зависимостей к частотным, можно получить дополнительную емкость в форме

$$C(\omega) = C_0 \gamma \Gamma(1-p)(i\omega)^{p-1},$$

что приводит к следующей зависимости адмиттанса объемного заряда от частоты

$$Y(\omega) = C_0 \gamma \Gamma(1-p) \omega^p e^{i\pi p/2} = A \exp(i\pi p/2) \omega^p$$

или

$$\text{Re} Y = A \omega^p \cos(\pi p/2),$$

$$\text{Im} Y = A \omega^p \sin(\pi p/2).$$

Необратимость неупругой деформации не является недостатком предложенной гипотезы, поскольку принципиальная диссипативность процессов, ответственных за эффект ПСФ, является экспериментальным фактом и вытекает из наличия реальной компоненты.

Была исследована также система с обратимым электродом и твердым электролитом: $\text{Ag} / \text{Ag}_4\text{RbI}_5$. В этой системе отсутствует эффект ПСФ. Однако, при измерениях на низких и инфранизких частотах обнаруживается сильная нелинейность вольт-амперных характеристик для гармонических колебаний. Возникновение нелинейности ВАХ, как и появление элемента ПСФ в случае заблокированного электрода, наблюдается при достижении критической частоты. Эта частота линейно зависит от амплитуды тока, протекающего через ячейку, что приводит к критическому заряду, который в исследованной системе при комнатной температуре равен $Q_{\text{кр}} = 2,66 \pm 0,09 \text{ мКл/см}^2$.

Величина критического заряда близка к заряду, существующему на двойном слое в условиях равновесия, т.е. к заряду, соответствующему контактной разности потенциалов между металлом и твердым электролитом, равному $3,3 \pm 1,2 \text{ мКл/см}^2$.

Таким образом в работе обнаружено существование критического заряда, при достижении которого резко изменяется механизм релаксации двойного электрического слоя на границе твердого электрода и электролита и установлена связь этого заряда с импедансом постоянного угла сдвига фаз и с нелинейностью вольтамперной характеристики обратимого электрода. Предложенная модель элемента постоянного сдвига фаз как проявления неупругой релаксации объемного заряда, возникающего вследствие геометрической корреляции движения ионов в приэлектродном слое, может быть распространена также на границу твердый электрод-жидкий электролит.

Л и т е р а т у р а

1. Brug G.J., van der Eeden A.L.G., Sluyters J.H. e.a. // J. Electroanalyt.Chem. 1984. V.176. P.275.
2. Liu S.U. // Phys.Rev.Letters. 1985. V.55. P.529.
3. Укше А.Е. // Физ.твёрд.тела. 1988. Т.30. С.461.

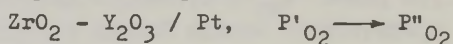
ДИНАМИКА УСТАНОВЛЕНИЯ РАВНОВЕСНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ИМПУЛЬСЕ – МГНОВЕННОМ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

Е.А.Укше

Институт новых химических проблем Академии наук СССР

Развитие методов потенциометрического анализа ставит ряд проблем, связанных с механизмом формирования электродного потенциала. К числу таких проблем относится определение временной функции потенциала, являющейся откликом на мгновенное изменение концентрации потенциал-определяющего вещества в электролите или в газовой фазе, т.е. на химический импульс.

Для высокотемпературных газовых электродов с кислород-проводящими твердыми электролитами типа



Фулетье, Сейнера и Клейтцем было получено эмпирическое уравнение (уравнение ФСК) /1/:

$$E(t)/E(0) = \exp -(t/\tau)^{1/2}, \quad (1)$$

где $\Delta E(t) = E(\infty) - E(t)$, $\Delta E(0) = E(\infty) - E(0)$, а $E(0)$, $E(t)$, $E(\infty)$ – соответственно начальное, текущее и установившееся значения потенциала, τ – постоянная времени.

Возникает вопрос, в какой степени уравнение ФСК пригодно для описания поведения электродных потенциалов в жидких электролитах или в твердых электролитах при температурах близких к комнатной. Очевидно проверку удобнее всего вести, преобразовав уравнение (1) к виду

$$\ln \Delta E(t) = A - Bt^{1/2}, \quad (2)$$

На рис. приведены результаты измерения потенциала медного электрода после погружения его в водный раствор, содержащий ионы меди, но не подвергавшийся специальной очистке от органических примесей. Электрод готовили электроосаждением меди на платиновую фольгу из кислого сульфатного электролита с последующей отмывкой дистиллированной водой и сушкой. Добавление в электролит поверхностно-активного вещества существенно замедляет установление стационарного потенциала. Прямая "е" представляет собой временную функцию отклика потенциала платинового электрода, контактирующего с гидратом вольфрамо-фосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ – протон-проводящим твердым электролитом – при импульсном введении

в заполненное воздухом пространство над платиной водорода до концентрации 1% об. В последнем случае экспериментальные точки укладываются в уравнение

$$\Delta E(t) = 302 \exp -(t/0,80)^{1/2}, \quad (3)$$

где потенциал определен в милливольтках, а время – в секундах.

Если бы заряджение двойного слоя контролировалось током потенциалоопределяющей реакции, то можно было написать

$$i = -E/R_F = dq/dt = C_{dl} dE/dt,$$

где R_F – сопротивление переноса заряда, q – плотность заряда, а C_{dl} – емкость двойного слоя. Интегрирование этого

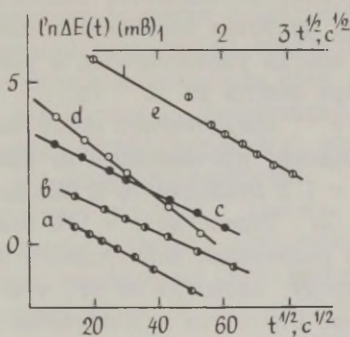


Рис. Изменение потенциала медного электрода после погружения в водный раствор при 20°C: а – 0,5М CuSO_4 ; б – то же + насыщ. антраниловая кислота; с – 0,05М CuSO_4 + 0,2М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; д – то же + 120 мг/л $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$; е – изменение потенциала платинового электрода в твердом протонном электролите при изменении концентрации водорода в воздухе от 0 до 1% объем. $T = 40^\circ\text{C}$

уравнения с учетом начального условия

$$\Delta E(t) = \Delta E(0) \text{ при } t = 0$$

$$\text{даёт} \quad \Delta E(t)/\Delta E(0) = \exp(-t/R_F C_{dl}), \quad (4)$$

что не согласуется с экспериментом.

Чтобы получить уравнение ФСК, можно предположить, что величина емкости двойного слоя меняется во времени в процессе заряджения в соответствии с законом

$$C_{dl} = C_1 + kt^{1/2}. \quad (5)$$

В этом случае

$$-E/R_F = (C_1 + kt^{1/2}) dE/dt$$

$$\text{и} \quad d \ln E = dt/R_F (C_1 + kt^{1/2}).$$

После интегрирования получаем

$$\ln \Delta E(t)/\Delta E(0) = - (2t^{1/2}/kR_F) [1 - t^{-1/2}(C_1/k) \ln(1+t^{1/2}k/C_1)] \quad (6)$$

и при больших временах

$$\ln \Delta E(t)/\Delta E(0) = -t^{1/2}(2/kR_F), \quad (7)$$

что соответствует уравнению ФСК при $\tau = (kR_F/2)^2$.

Уравнение (5) на первый взгляд представляется лишенным физического смысла, поскольку соответствует неограниченному увеличению дифференциальной емкости границы электрод-электролит во времени. В действительности, однако, измеряемая на низких и инфранизких частотах переменного тока емкость обратимого электрода всегда увеличивается с уменьшением частоты, по крайней мере вплоть до 10^{-3} Гц.

Зависимость $C \sim t^{1/2}$ представляет собой частный случай релаксационного процесса, протекающего во времени по закону $\sim t^p$ при $0 < p < 1$ и приводящего к импедансу постоянного угла сдвига фаз $/2/$. Равенство $p = 1/2$ позволяет предполагать, наблюдаемая релаксация электродного потенциала имеет диффузионную природу, несмотря на то, что имеющиеся экспериментальные данные относятся к достаточно концентрированным растворам и к твердым электролитам, в которых равновесие на электроде устанавливается с участием мобильных катионов. Поэтому диффузионные затруднения скорее всего связаны с участием в формировании двойного слоя неосновных носителей заряда (например, вакансий в жесткой решетке твердого электролита) или поверхностно-активных органических молекул, дающих вклад в частотную зависимость емкости согласно известной модели Фрумкина - Мелика-Гайказяна. Это в какой-то мере согласуется с тем, что при введении в раствор адсорбирующихся частиц скорость установления стационарного потенциала существенно замедляется.

Л и т е р а т у р а

1. Fouletier J., Seiner H., Kleitz M.// J.Appl.Electrochem. 1974. V.4, P.305.
2. Укше А.Е.// Физ.твёрд.тела. 1988. Т.30. С.461.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЕРОХОВАТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

М.И.Урбах

Институт электрохимии им.А.Н.Фrumкина АН СССР

Реальные границы раздела сред всегда обладают некоторой шероховатостью, размер которой зависит от конкретного материала, способа обработки поверхности, наличия на поверхности адсорбированных частиц. В последние годы интерес к изучению влияния шероховатостей на оптические свойства поверхностей металлов и межфазных границ значительно усилился. Стимулом к интенсивному развитию исследований в этой области послужили не только потребности практики, но и открытие новых явлений, связанных с усилением поля у шероховатой поверхности, таких, как аномально интенсивное комбинационное рассеяние на адсорбированных молекулах, усиление генерации второй гармоники и внешней фотоэмиссии.

Наибольший интерес с точки зрения электрохимических приложений представляет изучение микрошероховатых поверхностей, для которых характерный размер неоднородностей много меньше длины волны света. В настоящей работе показано, что по результатам оптических экспериментов такие поверхности могут быть разделены на две группы. В первой из них (слабошероховатые поверхности) характерный размер неоднородностей в направлении, перпендикулярном границе раздела (высота), много меньше характерных размеров неоднородностей в направлениях вдоль поверхности. Во второй группе (сильно шероховатые поверхности) эти длины одного порядка, то есть имеются неоднородности с малыми радиусами кривизны. В настоящей работе доказано, что на слабошероховатых поверхностях металлов могут существовать только делокализованные, распространяющиеся вдоль границы раздела поверхностные моды, которые представляют собой модифицированные из-за взаимодействия с неоднородностями поверхностные плазмоны. На сильно шероховатых поверхностях могут также возникать локализованные во всех направлениях электромагнитные резонансы. Вследствие этого оптические свойства слабо и сильно шероховатых поверхностей металлов качественно различаются. Данное обстоятельство позволило на основе экспериментов по электрорассеянию

и фотоэмиссии выяснить, к какой группе относятся исследованные в /I/ поверхности серебра, при каких условиях и в какой области потенциалов образуются плавные и резкие шероховатости, и наблюдать, как при изменении скачка потенциала и адсорбции происходит переход от одного класса поверхностей к другому.

В случае слабошероховатых границ раздела была развита теория /2/, позволяющая полностью описать оптические свойства этих границ. При вычислении наблюдаемых величин (коэффициентов зеркального и диффузного отражения света, закона дисперсии поверхностных плазмонов, коэффициента усиления электромагнитного поля у поверхности) использовалась диаграммная техника, аналогичная применявшейся в задаче о проводимости в неупорядоченных средах, в рамках которой учитывались эффекты многократного рассеяния поверхностных возбуждений на неоднородностях. Было показано, что с помощью полученных формул из экспериментально измеренных зависимостей дифференциальных интенсивностей рассеянного света от углов падения и рассеяния может быть найдена корреляционная функция шероховатостей. В случае плавных шероховатостей на поверхностях Ag, Au и Cu, как правило, можно считать, что корреляционная функция шероховатостей подчиняется гауссовскому закону, который характеризуется двумя параметрами: средней квадратичной высотой δ и длиной корреляции a . Метод диффузного рассеяния света позволяет очень точно определять величину δ (с точностью до 1-3 Å). Однако разрешение в направлениях вдоль поверхности значительно хуже и не превосходит 200 Å. Также показано, что в случае слабошероховатых границ раздела средний по поверхности коэффициент усиления электрического поля и тока фотоэмиссии (по сравнению со случаем гладкой границы) не превышает 10. При увеличении степени шероховатости ток фотоэмиссии должен сначала возрастать, а затем выходить на постоянную. Такая зависимость наблюдалась при фотоэмиссии с шероховатой поверхности серебра /I/.

При теоретическом описании оптических свойств сильно шероховатых границ раздела оказывается необходимым переходить к модельному рассмотрению неоднородностей. В настоящей работе неоднородности моделировались посредством введения в поверхностную область точечных дипольных центров, в окрестности которых могут возбуждаться локализованные элек-

ромагнитные резонансы /3/. Была вычислена эффективная диэлектрическая проницаемость неоднородного поверхностного слоя и исследована ее зависимость от концентрации локальных центров и их оптических характеристик. Показано, что для сильно шероховатых границ раздела средний по поверхности коэффициент усиления фототока может достигать значений порядка 10^2 – 10^3 . Коэффициент локального усиления фототока в окрестности неоднородностей с малыми радиусами кривизны может составлять 10^5 – 10^6 . Эти выводы согласуются с результатами экспериментов, выполненных в /1/. Установлено, что спектры электрорассеяния, наблюдавшиеся на сильно шероховатой поверхности серебра /4/, могут быть объяснены при учете зависимости собственных частот локальных мод от скачка потенциала и адсорбции.

Теоретически исследованы возможности метода электрорассеяния для изучения степени неоднородности адсорбционного слоя на границе металл/электролит. Получены формулы, описывающие зависимость сигналов электроотражения и электрорассеяния от потенциала в окрестности точки фазового перехода второго рода в адсорбционном слое. В этой области оптические характеристики границы определяются критическими индексами системы. Вычислены интенсивности рассеянного света в случае, когда неоднородность адсорбционного слоя индуцирована неоднородностью (в частности, поликристалличностью) подложки. Показано, что совместный анализ результатов, полученных методами вольтамперометрии, электроотражения и электрорассеяния, позволяет оценить различия в адсорбциях на различных гранях, составляющих поверхность поликристалла.

Л и т е р а т у р а

1. Foontikov A.M., Sigalaev S.K., Kazarinov V.E. // J. Electroanalyt. Chem. 1987. V. 228. P. 197.
2. Бродский А.М., Урбах М.И. // Журн. эксперим. теор. физики. 1985. Т. 89. С. 680.
3. Brodsky A.M., Urbakh M.I. // J. Electroanalyt. Chem. 1987. V. 228. P. 179.
4. Фунтиков А.М., Казаринов В.Е. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. УП. Тез. докл. Всесоюз. симпоз. Тарту: Изд. ТГУ, 1985. С. 349.

АДСОРБЦИЯ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА НА ТРЕХФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ - РАСТВОР - ПОЛИМЕР

Ю.Ф.Фатеев, Г.С.Шаповал, О.Э.Микулина, В.А.Багрий

Киевский политехнический институт
Институт биоорганической химии АН УССР

Адсорбция ПАВ на границе раздела металл-раствор обычно рассматривается как процесс, протекающий на границе двух физических фаз: твердой и жидкой. При этом не учитывается возможность существования и других фазовых составляющих. Исходя из этого считают, что адсорбция ПАВ на поверхности металла определяется характером распределения зарядов между двумя фазами. Однако чисто двухфазная граница образуется и формируется только в тех случаях, когда осуществляется контакт электролита либо с жидким металлом, либо с отдельной гранью монокристалла в области потенциалов, в которой не происходит образования ни газообразных, ни твердых фазовых продуктов.

В реальных условиях в большинстве случаев адсорбция ПАВ происходит в условиях газовыделения и образования фазовых пленок на поверхности поликристаллического металла, содержащего различные структурные и фазовые составляющие. Следовательно при исследовании адсорбционного поведения ПАВ на поверхности поликристаллического металла необходимо учитывать состав и строение не двух, а всех имеющихся на границе фаз. Поэтому данные по адсорбции, полученные для двухфазной границы, можно использовать для объяснения особенностей процесса адсорбции ПАВ на трех- и более фазных границах раздела только при определенных ограничивающих условиях.

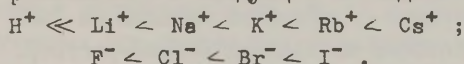
Экспериментальных данных по адсорбции ПАВ и влиянию их на кинетику электрохимических процессов на трехфазной границе раздела (ТФГР) в настоящее время очень мало. Это объясняется, с одной стороны, тем, что для получения воспроизводимых и достоверных кинетических данных на ТФГР необходимо стабилизировать состав и свойства всех контактирующих фаз, а с другой стороны - нет надежного метода, который давал бы возможность оценить влияние третьей фазы на процессы адсорбции.

Для стабилизации состава и свойств поверхности металла и раствора существуют различные приемы и методы, а для стабилизации третьей фазы (это либо газообразные продукты, либо

твердые поверхностные фазовые пленки) такие методы в настоящее время еще не разработаны.

В данной работе для создания стабильной и воспроизводимой по свойствам и составу третьей фазы использовалась полимерная пленка, которая наносилась при повышенной температуре на очищенную и обезжиренную поверхность металла. ТФГР формировалась путем снятия под действием определенной нагрузки части пленки с поверхности металла под слоем раствора. Изменяя потенциал металла и нагрузку, действующую на пленку, можно было на основании измерения скорости отслаивания пленки с поверхности металла оценить характер влияния состава и природы ПАВ на процессы, протекающие на ТФГР. Скорость отслаивания рассчитывалась по хроноамперограммам, на которых рост тока отвечал началу и концу отслаивания пленки с заданной поверхности металла. Нагрузка, которая действовала на пленку, была направлена параллельно к плоскости металла, покрытой пленкой, и вызывала отрыв пленки за счет ее отгибания от поверхности металла. Данная методика [1] позволяет изучать и моделировать процессы, протекающие на ТФГР при наличии на поверхности металла органических и неорганических веществ.

Проведенные исследования показали, что скорость отслаивания покрытий на основе сополимера этилена с винилацетатом от стали СтЗ при катодной поляризации в 0,1 М растворах кислот, щелочей и солей зависит как от состава раствора, так и от потенциала. В растворах кислот скорость катодного отслаивания пленки (КОП) меньше, чем в растворах щелочей и нейтральных солей. Смещение потенциала металла в отрицательную сторону вызывает рост скорости КОП, а при достижении потенциалов выделения водорода скорость КОП достигает наибольшего значения и в дальнейшем остается постоянной. При этом ее величина зависит от природы как катионов, так и анионов. Изученные катионы и анионы по их ускоряющему действию на скорость КОП можно расположить в следующей последовательности



Влияние анионов проявляется в гораздо меньшей степени, чем катионов, и природа анионов мало влияет на скорость КОП. Характер зависимости скорости КОП от природы ионов трудно объяснить, исходя из теории перенапряжения выделения водорода, поскольку максимальная скорость КОП наблюдается в присутствии тех катионов щелочных металлов (ЩМ), которые вызывают наибольшее повышение перенапряжения выделения водорода.

Следовательно, выделение газообразного водорода не является первопричиной КОП на ТФГР, а обуславливает другие факторы. При катодной поляризации стали в растворах, содержащих КЩМ, на отрицательно заряженной поверхности металла, одновременно с формированием двойного электрического слоя (ДЭС) в растворе, в граничных с поверхностью металла слоях полимера возникает наведенный положительный заряд. В растворе, за счет физико-химического адсорбционного взаимодействия КЩМ с поверхностью металла, на ТФГР возникает ДЭС с большой плотностью положительных зарядов, в то время как в контактирующих с металлом слоях полимера формируется ДЭС с низкой плотностью положительных зарядов. На образовавшийся в растворе на ТФГР ДЭС действуют силы кулоновского притяжения между адсорбированными КЩМ и отрицательно заряженной поверхностью металла, существующие на ТФГР капиллярные силы и силы кулоновского отталкивания между ДЭС раствора и ДЭС полимера. В результате действия этих сил на ТФГР возникает суммирующая сила, направленная на расклинивание ТФГР и на отрыв пленки от поверхности металла. При смещении потенциала металла в отрицательную сторону суммирующая расклинивающая сила растет и при достижении потенциала, когда эта сила превысит по величине силы взаимодействия между макромолекулами граничных слоев полимера и металла, происходит отслаивание пленки.

Таким образом первопричиной КОП от поверхности металла является расклинивающий эффект, который возникает в результате образования на ТФГР ДЭС с большой плотностью положительных зарядов. В пользу этого предположения говорит тот факт, что рост скорости КОП наблюдается при введении в раствор КЩМ и при увеличении в растворе их концентрации. Кроме того, было установлено, что ряд органических ПАВ, которые адсорбируются на границе металл-раствор и являются ингибиторами коррозии стали (например, уротропин, ИНКОР-3) на ТФГР вытесняются из ДЭС КЩМ и не влияют на процесс КОП, т.е. условия адсорбции ПАВ при катодной поляризации металла на ТФГР отличаются от условий адсорбции на границе металл-раствор. На поверхности металла на ТФГР при катодной поляризации будут адсорбироваться те ПАВ, которые могут конкурировать с адсорбцией КЩМ.

Л и т е р а т у р а

И. Багрий В.А., Шаповал Г.С., Пуд А.А., Качан А.А. // Завод. лаб. 1985. Т. 7. С. 39.

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ψ_1 -ПОТЕНЦИАЛА В КИНЕТИЧЕСКОМ УРАВНЕНИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Ю.В.Федоров

Днепродзержинский индустриальный институт
им. М.И.Арсеничева

Катодный процесс восстановления водорода согласно теории замедленного разряда выражается уравнением /1-3/

$$i_k = k c_{H^+}^n \exp\{-F[\alpha E_k + (1-\alpha)\psi_1]/RT\}. \quad (1)$$

Влияние строения двойного слоя на скорость процесса характеризуется величиной ψ_1 -потенциала, измерение которого на твердых электродах связано с большими экспериментальными трудностями.

Предлагается метод определения ψ_1 -потенциала при помощи ЭВМ на основе программы, предусматривающей расчет катодного тока по уравнению (1) для нескольких значений катодных потенциалов E_k с варьированием величины ψ_1 -потенциала, охватывающим область, в которой находится его предполагаемое значение для данного металла.

Сопоставление полученных при расчете значений катодных токов с экспериментальными величинами позволит считать истинным то значение ψ_1 -потенциала для заданного катодного потенциала, при котором расчетное значение катодного тока совпадает с установленным на опыте.

Для разработки алгоритма уравнение (1) удобнее использовать в преобразованном виде /3/

$$i_k = k c_{H^+}^n \exp\{-2,3[E_k/b_k + \psi_1(b_k - b_0)/b_k b_0]\}. \quad (2)$$

Константа скорости k определяется на основе экспериментальных данных, полученных при снятии поляризационных кривых на выбранном металле в растворе с концентрацией ионов водорода c_{H^+} . Для расчета используем общее уравнение катодного процесса восстановления водорода /1/

$$i_k = k c_{H^+}^n \exp(-2,3E_k/b_k), \quad (3)$$

из уравнения (3) получаем

$$k = i_k \exp(2,3E_k/b_k)/c_{H^+}^n. \quad (4)$$

Порядок реакции по ионам водорода - n определяется экспериментальным путем по зависимости величины катодных токов от pH раствора при постоянной ионной силе /3/. Экспериментально определяется наклон катодной поляризационной кривой b_k в области потенциалов, характеризуемой уравнением Тафеля. Алгоритм расчета: 1. Ввести значения величин s , n , b_k , b_0 и E_k . 2. Для ввода величины k обратиться к подпрограмме расчета k по уравнению (4). 3. Задать изменения величины ψ_1 -потенциала, например, от $-0,5$ до $+0,6$ В с интервалом $0,05$ В. 4. Провести расчет плотности катодного тока i_k по уравнению (2). 5. Вывести на экран дисплея таблицу величин i_k для соответствующих значений ψ_1 -потенциала.

Сопоставление с опытным значением плотности катодного тока позволит выбрать правильную величину ψ_1 -потенциала для заданного значения катодного потенциала E_k . Можно задать автоматический перебор значений ψ_1 -потенциала, пока расчетное значение катодного тока не станет равным опытному. Для этого необходимо ввести опытное значение плотности катодного тока для выбранного E_k . Соответствующее значение ψ_1 -потенциала выводится на дисплей.

Предложенный алгоритм был реализован на языке ФОКАЛ для персонального компьютера БК-0010.

Используя полученную программу, были рассчитаны величины ψ_1 -потенциала для железа и никеля в растворах серной кислоты. Показано влияние концентрации раствора кислоты и концентрации фонового раствора на величину ψ_1 -потенциала.

Л и т е р а т у р а

1. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: МГУ, 1952.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. школа. 1983.
3. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. М.: Химия, 1986.

ПРИРОДА ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНОВ И ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ

Н.В.Федорович, Г.Н.Ботухова, С.А.Воробьева

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Влияние неорганических и органических катионов на процесс восстановления анионов при адсорбции на поверхности электрода ионных компонентов раствора зависит от природы элементарного акта реакции электровосстановления анионов. В настоящее время пока только для реакции восстановления анионов установлено два типа элементарного акта /1-4/ и по типу элементарного акта реакции принято делить на две группы. Первая группа анионов - персульфат-, тетратионат-, феррицианид- и другие - это анионы, кинетические закономерности реакции восстановления которых определяются медленностью стадии переноса электрона /3/. Вторая группа анионов - это пербромат-, бромат-, нитрат-, иодат- и другие - это анионы, закономерности реакции которых определяются медленностью стадии одновременного переноса электрона из металла и протона от донора протона различной природы, адсорбированного на поверхности электрода.

В настоящее время на большом экспериментальном материале установлено, что влияние неорганических и органических катионов на процесс восстановления анионов первой группы объясняется изменением структуры двойного электрического слоя при их адсорбции на электроде и при отрицательных зарядах поверхности скорость разряда возрастает с увеличением концентрации, заряда и радиуса катиона индифферентного электролита /3/. Ускоряющее действие катионов фона наблюдается только до потенциалов их восстановления, что означает, что разряжающийся катион не влияет на распределение потенциала в двойном слое /5/.

В случае реакции восстановления анионов второй группы адсорбция неорганических катионов приводит к изменению скорости реакции вследствие изменения ψ_1 - потенциала /6/, изменения протоно-донорных свойств молекул воды в первичной гидратной сфере, причем эти молекулы могут участвовать в реакции в качестве донора протона /4/, а также непосредственного участия неорганических катионов в элементарном

акте реакции /4/. На рисунке (кривая 1) представлена по-

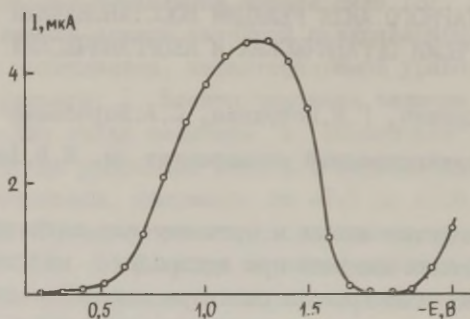


Рис. Поляризационная кривая восстановления бромат-аниона в растворе $2 \cdot 10^{-4}$ N KBrO_3 + $1,2 \cdot 10^{-3}$ N HCl + $0,8 \cdot 10^{-2}$ N KCl .

ляризационная кривая восстановления бромат-аниона на ртутном капельном электроде, когда донором протона являются адсорбированные молекулы воды. Скорость реакции резко возрастает, если в элементарном акте разряда в качестве донора протона участвует адсорбированный ион гидроксония (кривая 2). Однако в области потенциалов восстановления иона гидроксония бромат-анион не восстанавливается на электроде, и ток падает до нуля. Вывод об отсутствии восстановления анионов второй группы был подтвержден определением продуктов электролиза: при потенциале $E = -1,7$ В, когда бромат-анион восстанавливается и адсорбированный ион гидроксония участвует в лимитирующей стадии разряда, продуктом восстановления является бромид-анион, а при потенциалах восстановления иона гидроксония в продуктах электролиза бромид-анион отсутствует. Естественно, при более отрицательных потенциалах бромат-анион будет снова восстанавливаться, но уже в качестве донора протона в элементарном акте разряда будет участвовать вода. На ртутном электроде этот процесс протекает при высоких отрицательных зарядах поверхности и может быть осложнен реакцией разряда водорода при разложении амальгамы, образующейся при разряде катионов фона. На электроде из сплава индий-галлий можно реализовать реакцию восстановления бромат-аниона с участием иона гидроксония в качестве доноров протона, затем ток восстановления аниона

падает до нуля в области восстановления иона гидроксония на этом электроде, а затем наблюдается увеличение тока, что связано с восстановлением бромат-аниона с донором протона – водой. Таким образом, ток на различных участках поляризационной кривой относится к разным электродным процессам. Для доказательства участия воды в стадии разряда бромат-аниона в области увеличения тока разряда после уменьшения тока вследствие восстановления иона гидроксония была определена сумма зарядов $z_A + z_{\text{дп}} = -0,98 \pm 0,03$.

Приведенные данные указывают, что истинная форма поляризационной кривой восстановления анионов второй группы, когда донором протона являются катионы гидроксония, зависит как от константы скорости реакции восстановления анионов, так и от константы скорости восстановления иона гидроксония.

Апротонные органические катионы увеличивают скорость восстановления этих анионов из-за изменения ψ_1 -потенциала и уменьшают скорость реакции вследствие десорбции доноров протонов. Если реакция протекает в концентрированных растворах фона / $\psi_1 = 0$ /, то адсорбция катионов тетрабутиламмония приводит к ингибированию реакции восстановления анионов второй группы.

Л и т е р а т у р а

1. Федорович Н.В., Сарбаш Ф.А. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. С. 1231.
2. Федорович Н.В., Сарбаш Ф.С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. С. 923.
3. Федорович Н.В., Сарбаш Ф.С., Ботухова Г.Н. // Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М.: Наука, 1985. С. 25.
5. Яковлева Е.В., Николаева-Федорович Н.В. // Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 543.
6. Федорович Н.В., Сарбаш Ф.С., Михайлова Э.И., Исупов В.К., Гаврилов В.В. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 587.

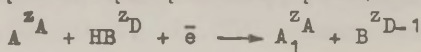
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ БРОМАТ-АНИОНА НА ЭВТЕКТИЧЕСКОМ СПЛАВЕ ИНДИЙ-ГАЛЛИЙ

Н.В.Федорович, С.А.Воробьева, Г.Н.Ботухова

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

В работах /1, 2/ развита теория электровосстановления анионов, согласно которой кинетические закономерности процесса определяются медленностью стадии одновременного переноса электрона и протона от донора протона различной природы к разряжающемуся аниону. Экспериментальная проверка основных выводов из теории была сделана для реакций восстановления пербромат-, бромат-, нитрат- и других анионов. Однако исследование электровосстановления бромат-аниона проводилось на ртутном капельном электроде, на котором закономерности электрохимической кинетики можно изучать только в узкой области потенциалов, поскольку скорость восстановления бромат-аниона изменяется от потенциала по экспоненциальному закону. В соответствии с установленным на ртутном электроде механизмом реакции восстановления бромат-аниона можно было полагать, что на электродах, обладающих высокой гидрофильностью, например, сплав индий-галлий, скорость восстановления бромат-аниона так резко возрастает, что начало восстановления аниона будет отвечать положительным зарядам поверхности. В соответствии с уравнением (I) экспериментально установлено, что в растворах, когда донором протона являются адсорбированные на поверхности электрода молекулы воды, на поляризационной (I, E) кривой восстановления бромат-аниона в разбавленных растворах фона при отрицательных зарядах поверхности электрода наблюдается минимум тока, величина которого зависит от концентрации электролита фона.

Уравнение, отвечающее медленности стадии переноса электрона и протона при протекании реакции



со скоростью

$$i = knFc_A c_D \exp \left[- \frac{z_A + z_D}{RT} F \psi_1 \right] \exp \left[- \frac{\alpha F (E - \psi_1)}{RT} \right] \exp \frac{\gamma}{RT} \quad (1)$$

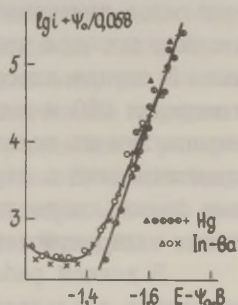
Экспериментально подтверждены следующие закономерности реакции восстановления бромат-аниона на электроде из сплава индий-галлий, которые вытекают из уравнения (I).

1. В соответствии с уравнением порядок реакции по донору протона NH_4^+ равен $1,00 \pm 0,03$.

2. Алгебраическая сумма зарядов, рассчитанная из экспериментальных данных, если донорами протонов являются молекулы воды, для реакции восстановления бромат-аниона равна $-0,97 \pm 0,03$. Если в элементарном акте этой реакции донором протона служит катион аммония, то сумма зарядов аниона и донора протона практически равна нулю.

3. Влияние природы электрода на скорость реакции восстановления бромат-аниона зависит от природы доноров протонов. Если донорами протона являются молекулы воды, то изменение скорости реакции при переходе от одного металла к другому связано с изменением как электрического поля двойного слоя, так и с энергией адсорбции молекул воды. В этом случае ИТЗ-1 нелинейны для электрода из сплава индий-галлий (рис.), что указывает на зависимость энергии адсорбции воды от потенциала электрода. Если донором протона служит катион аммония, то влияние природы электрода на скорость реакции определяется только изменением строения двойного электрического слоя и ИТЗ линейны и совпадают между собой.

Рис. ИТЗ-1 восстановления бромат-аниона на ртути и сплаве индий-галлий.



На основании полученных экспериментальных данных можно считать, что механизм реакции восстановления бромат-аниона определяется медленностью стадии одновременного переноса электрона и протона от донора протона различной природы.

Л и т е р а т у р а

1. Федорович Н.В., Сарбаш Ф.С. // Докл.АН СССР. 1978. Т.243. С. 1231.
2. Федорович Н.В., Сарбаш Ф.С., Ботухова Г.Н. Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М.: Наука. 1985. С. 25.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА МЕТОДАМИ ИМПЕДАНСА И МОДУЛЯЦИОННОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ

А.М.Фунтиков, И.Г.Бекасова

Институт электрохимии им. А.Н.Фrumкина АН СССР

Применение метода модуляционной интерферометрии /1/ в сочетании с параллельными импедансными измерениями существенно расширяет возможности для исследования адсорбционных свойств электродов. В отличие от импедансных измерений регистрируемый интерферометрически сигнал электромодуляции фазы отраженного света (ЭФО) определяется диффузионными потоками вблизи поверхности электрода, вызванными изменениями адсорбции при модуляции потенциала электрода E . При этом составляющую сигнала ЭФО, связанную с изменением электронных свойств границы раздела электрод-раствор, можно снизить до пренебрежимо малого значения путем выбора достаточно больших углов падения S -поляризованного света на электрод. Поэтому интерпретация результатов измерения ЭФО сводится к разделению вкладов диффузионных потоков частиц различного сорта в регистрируемый сигнал. В случае адсорбции на электроде ионов только двух сортов измерения ЭФО и импеданса электрода позволяют количественно определить их величины без привлечения каких-либо модельных представлений о структуре границы раздела /2/. Для более сложных систем, естественно, необходимы дополнительные предположения о характеристиках диффузионных потоков.

В данной работе методом ЭФО и параллельного измерения импеданса исследовано адсорбционное поведение гладких электрополированных поверхностей монокристаллов серебра, грани (100) и (111) в растворе фторида натрия с различными значениями pH. Угол падения S -поляризованного света на электрод был равен 80° .

Кривые дифференциальной емкости в нейтральных растворах фторида натрия для обеих граней были близки к кривым, полученным ранее /3/. Однако кривые ЭФО только в области отрицательных зарядов q поверхности совпадают с кривыми; рассчитанными в предположении адсорбции только ионов натрия и фтора согласно теории Гуи-Чапмена. В области положительных q сигнал ЭФО значительно превышает рассчитанные значения. При этом в области $q > 0$ появляется активная составляющая импеданса и

квадратурная составляющая ЭФ0, имеющие максимум вблизи $q=0$. Примерно такой же результат получается и в растворах после добавления небольших количеств щелочи (10^{-3} М NaOH). Эти результаты указывают на наличие на электроде диффузионного потока ионов OH^- . Оценки показывают, что при $q > 0$ диффузионный поток ионов OH^- в максимуме сравним с потоком ионов фтора. В подкисленных растворах ($3 \cdot 10^{-3}$ М HClO_4) во всей области исследованных $E = -1,3 + -0,3$ В (относительно насыщенного хлор-серебряного электрода сравнения) сигнал ЭФ0 полностью описывается теорией Гуи-Чапмена и диффузионный поток ионов OH^- отсутствует.

Таким образом, диффузионные потоки ионов OH^- на серебре наблюдаются только в области положительных зарядов поверхности серебра в нейтральных и щелочных растворах. На потенциодинамических кривых в щелочных растворах вблизи потенциала нулевого заряда на серебре наблюдаются максимумы, которые связывают с адсорбцией кислорода /4/. Обнаруженные диффузионные потоки ионов OH^- можно связать с адсорбцией кислорода на серебре, однако эксперименты по ЭФ0 не позволяют получить качественные характеристики для адсорбированного кислорода, в частности величину перенесенного при адсорбции заряда.

Адсорбция ионов OH^- или кислорода при положительных зарядах поверхности, по-видимому, является одной из главных причин обнаруженного в /5/ резкого уменьшения энергии активации самодиффузии атомов серебра при положительных зарядах поверхности, вследствие которого становится возможной реконструкция поверхности. Определенная в /5/ область стабильности неоднородностей поверхности совпадает с определенной нами областью потенциалов, в которой отсутствует адсорбция кислорода.

Л и т е р а т у р а

1. Фунтиков А.М., Андрущак Е.Л., Орехова Т.С., Тычинский В.П., Эршлер А.Б. // Электрохимия. 1981. Т. 17. С. 1763
2. Фунтиков А.М. // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 1378
3. Valette G. // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 139. P. 37.
4. Жутаева Г.В., Шумилова Н.А. // Электрохимия. 1968. Т. 4. С. 99
5. Funtikov A.M., Sigalaeu S.K., Kazarinov V.E. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 228. P. 197.

СВЯЗЬ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА С ВОЗБУЖДЕНИЕМ ЛОКАЛЬНЫХ ПЛАЗМОНОВ НА НЕРАВНОВЕСНЫХ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТАХ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА

А.М.Фунтиков, С.К.Сигалаев, В.Е.Казаринов

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

При адсорбции молекул и ионов на шероховатой поверхности серебряного электрода их сечения комбинационного рассеяния света (КРС) могут возрастать на несколько порядков (см. например обзор /1/). Часто этот эффект называют гигантским КРС (ГКРС). Для большой группы экспериментов эффект ГКРС связывают с наличием на поверхности дефектов с характерным атомным размером /2,3/, например наличием адатомов на поверхности. При достаточно отрицательных потенциалах серебряного электрода адатомы встраиваются в кристаллическую решетку и этим объясняют необратимый спад интенсивности ГКРС в этой области потенциалов.

В данной работе будут рассмотрены эксперименты, в которых ГКРС определяется микронеоднородностями поверхности с характерными размерами $\sim 100 \text{ \AA}$, электрохимически формируемыми при отрицательных зарядах поверхности. При этом адатомы уже встроены в решетку и решающую роль в эффекте ГКРС играет возбуждение поверхностных плазмонов (ПП).

1. Формирование микронеоднородностей на поверхности исходного гладкого серебряного электрода проводилось путем анодного растворения заданного числа монослоев серебра и последующего его осаждения при потенциалах $E < E_{\text{плз}}$ серебра.

2. Возбуждение ПП на полученной шероховатой поверхности серебра определялось по возрастанию токов фотоэмиссии электронов из металла в раствор /4/ и сигнала электрорассеяния света (ЭРС) /5/. Фотоэмиссионные измерения показали, что переосаждение 30 монослоев серебра на исходной гладкой поверхности приводит к усилению интенсивности поверхностного электромагнитного поля, усредненного по ней, $G^2 \sim 100$, причем это усиление в основном определяется усилением поля на отдельных поверхностных центрах, в окрестности которых усиление $G_{\text{лок}}^2 \sim 10^6$. Сигнал ЭРС полностью определяется зависимостью характеристик ПП от E и также возрастает на 3-5 порядков при разрыхлении исходной гладкой поверхности.

3. ГКРС на шероховатых поверхностях, сформированных при $E < E_{\text{пнз}}$ совершенно иным образом зависит от E , состава раствора, частоты возбуждающего света и определяется иными правилами отбора, чем ГКРС на дефектах поверхности с характерным атомным размером. Следует отметить, что при используемом нами способе разрыхления поверхности впервые удалось получить спектры ГКРС H_2O , HDO , D_2O при отрицательных зарядах поверхности. При этом в спектрах ГКРС проявляются частоты, относящиеся к внутримолекулярным колебаниям ножничного типа и не удается обнаружить валентные колебания. При малых положительных зарядах поверхности нами также впервые получены спектры ГКРС ионов SO_4^{2-} .

4. Необратимый спад сигналов ГКРС происходит даже при кратковременной выдержке электродов при $E > E_{\text{пнз}}$. При этом параллельно необратимым образом резко уменьшаются токи фотоэмиссии, соответственно падает величина $G_{\text{лок}}^2$. Условия этого спада резко отличаются от условий необратимого спада ГКРС на поверхностях, сформированных вблизи потенциала растворения серебра, в частности, например ГКРС пиридина необратимо уменьшается на несколько порядков при выдержке электрода при достаточно отрицательных E , т.е. в той области E , в которой обнаруженное нами ГКРС воды изменяется обратимым образом.

Совокупность полученных нами экспериментальных данных позволяет сделать вывод о решающей роли III в эффекте ГКРС. Полученное значение $G_{\text{лок}}^2 \sim 10^6$, а также сильное влияние потенциала электрода на интенсивность диффузно рассеяного света (электрорассеяние) можно рассматривать как прямое доказательство возбуждения III, локализованных на структурных дефектах поверхности с характерным размером 100–1000 Å. С другой стороны, усиление КРС носит близкодействующий характер, т.е. вклад в ГКРС дают только частицы, непосредственно взаимодействующие с поверхностью серебра. Оценка показывает, что "чисто электромагнитное" усиление ГКРС монослоя воды имеет порядок 10^3 , что на 1–2 порядка меньше, чем наблюдаемое в эксперименте усиление, к тому же сильная зависимость ГКРС воды от E может быть объяснена только с учетом также "химической" природы усиления КРС. Полученные нами экспериментальные данные указывают на то, что усиление КРС происходит в результате модуляции характеристик локализованных III внутримолекулярными колебаниями адсорбированных на структурных дефектах частиц, сопровождаемых частичным переносом заряда между адсорбированной частицей и металлом /1/. Наблюдаемое в экспе-

рименте необратимое уменьшение интенсивности ГКС, величин G^2 , $G_{\text{лок}}^2$ и сигнала электрорассеяния света имеет одну причину – подавление резонанса локализованных ПП вследствие изменения геометрии структурных дефектов. Таким образом формируемые при $E < E_{\text{пнз}}$ структурные неоднородности имеют неравновесный характер и стабильны только при $E < E_{\text{пнз}}$, а при $E > E_{\text{пнз}}$ они реконструируются, что связано с уменьшением энергии активации самодиффузии адатомов серебра по поверхности, которая сильным образом зависит от структуры адсорбционного слоя.

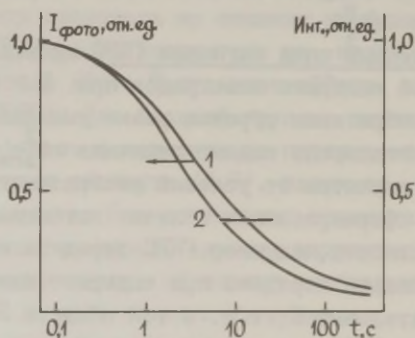


Рис. Зависимость ГКС воды, линия 1644 см^{-1} (2) и тока фотоэмиссии (1) от времени выдержки серебряного электрода при $E = -0,5 \text{ В}$. Кривые регистрировались при $E = -1,4 \text{ В}$. Использовался монокристаллический (грань 100) электрод после пересадки 30 монослоев серебра. $0,1 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$. $\lambda = 514 \text{ нм}$, мощность падающего излучения 200 мВт , диаметр светового пятна порядка 100 мкм .

Л и т е р а т у р а

1. Moskovits M. // *Rev. Mod. Phys.* 1985. V. 57. P. 783.
2. Маринюк В.В., Лазоренко-Маневич Р.М., Колотыркин Я.М. // *Электрохимия*. 1978. Т. 14. С. 1019.
3. Отто А., Покранд И., Биллман Дж., Петтенкофер С. В кн. *Гигантское комбинационное рассеяние*. /Под ред. Ченга Р. и Фуртака Т. М.: Мир. 1984. С. 145.
4. Фунтиков А.М., Сигалаев С.К., Казаринов В.Е. // *Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук*. 1986. № 6. С. 47.
5. Funtikov A.M., Sigalaev S.K., Kazarinov V.E. // In: *Electrodynamics and Quantum Phenomena at Interfaces*. Telavi. USSR. 1984. Ext. Abstr. Izd. Akademii Nauk Gruz. SSR, Tbilisi. 1984. P. 276.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ/РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ

М.О.Хохашвили, В.А.Чагелишвили, Ш.С.Джапаридзе

Институт неорганической химии и электрохимии АН СССР

В настоящей работе описан метод электромагнитных излучений и показано, что он с успехом может быть применен для изучения границы раздела металл/растворы электролитов и адсорбции веществ на электродах.

Ранее нами было показано, что изменение емкости двойного электрического слоя (ДЭС), обусловленное изменением потенциала электрода или адсорбцией органических веществ, при действии переменного тока приводит к электромагнитному излучению (ЭМИ) электрода, улавливаемому антенной, не связанной с ячейкой поляризации /1/. Наиболее информативным оказались сигналы второй гармоники от воздействующего на ртутный электрод сигнала переменного тока.

Так как источником ЭМИ второй гармоники является граница раздела фаз электрод/электролит, а внешней цепью — цепь поляризации электрода постоянным и переменным токами, то условием получения интенсивных и воспроизводимых сигналов ЭМИ является повышенное сопротивление внешней цепи, т.е. условие $Z_{\text{я}} \ll Z_{\text{в}}$, где $Z_{\text{я}}$ — импеданс ячейки, а $Z_{\text{в}}$ — импеданс внешней цепи. В таких условиях вторая гармоника выражена весьма отчетливо и позволяет с большей чувствительностью, чем метод кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода (С,Е-кривые), изучать адсорбцию веществ на электродах /2/.

При переходе от водных растворов к разбавленным растворам электролитов в этиленгликоле (ЭГ), в связи с увеличением сопротивления ячейки, чувствительность антенны к генерированным на границе раздела фаз сигналам второй гармоники снижается. Однако, удается записать весьма четкие сигналы второй гармоники (СВГ) непосредственно в цепи поляризации электрода. Специальными опытами было установлено, что ЭМИ,Е-кривые и СВГ,Е-кривые одинаковы по форме и потенциалы экстремумов обеих кривых полностью совпадают, при этом чувствительность СВГ,Е-кривых на порядок выше.

В связи с тем, что в неводных растворах С,Е-кривые не

позволяют обнаружить "емкостные горбы", характерные для водных растворов при адсорбции катионов тетрабутиламмония (TBA^+), нами метод СВГ,Е-кривых был применен для выяснения вопроса присутствия "емкостных горбов" при адсорбции катионов тетраалкиламмония (TAA^+) из неводных растворов. В качестве катионов TAA^+ , наряду с катионами TBA^+ , были выбраны катионы тетраэтил- (TЭА^+) и тетрагептиламмония (TГА^+).

На СВГ,Е-кривых, снятых в метаноле в присутствии TBA^+ , кроме адсорбционно-десорбционных пиков наблюдаются четко выраженные дополнительные сигналы как в анодной, так и катодной области потенциалов. В этанольных растворах TBA^+ интенсивность этих дополнительных сигналов снижается, особенно катодного, в ЭГ растворах TBA^+ они обнаруживаются только в анодной части кривой. В области потенциалов находящихся перед катодным пиком С,Е-кривой в ЭГ дополнительные СВГ сигналы не обнаруживаются. Следовательно, с увеличением молекулярного веса растворителя, т.е. при переходе от метанола к этанолу и далее к ЭГ, катодные сигналы СВГ,Е-кривой постепенно ослабевают и исчезают, а в анодной области сигналы сохраняются.

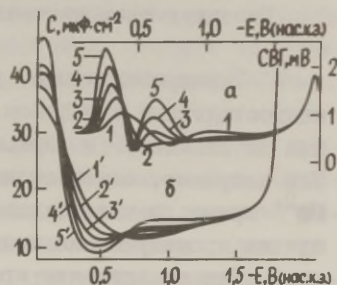
Эти дополнительные сигналы, учитывая характер их зависимости от концентрации фонового электролита и TBA^+ , можно отнести к аналогам "емкостных горбов", наблюдаемых на С,Е-кривых в воде. Таким образом, СВГ,Е-кривые позволяют обнаружить в неводных растворителях изменения в строении ДЭС, соответствующие "емкостным горбам" при адсорбции TBA^+ .

При адсорбции катионов TЭА^+ и TГА^+ из ЭГ растворов "емкостные горбы" не обнаруживаются не только на С,Е-кривых, но и на СВГ,Е-кривых.

Чувствительность метода СВГ,Е-кривых позволяет нам более точно определить потенциалы максимальной адсорбции нейтральных органических веществ. Это хорошо видно из рисунка на примере сопоставления С,Е- и СВГ,Е-кривых, отражающих адсорбцию гексанола на ртути из ЭГ растворов. Из С,Е-кривых невозможно определить значение потенциала, соответствующего минимальному значению емкости, так как минимум размазан. На СВГ,Е-кривых, наоборот, эти потенциалы соответствуют четко выраженным минимумам. Это свойство СВГ,Е-кривых можно успешно использовать и в случае образования полимолекулярных адсорбционных слоев, образование которых наблюдается при высоких концентрациях адсорбата. В таких случаях на соответствующей С,Е-кривой появляется не четко выраженный второй мини-

мум. Нами экспериментально было найдено, что в случае адсорбции октанола на ртути из ЭГ растворов при высоких концентрациях адсорбата на СВГ,Е-кривых наблюдаются два четких минимума, соответствующих потенциалам минимального значения емкости конденсированного состояния и обычного адсорбированного состояния октанола.

Рис. а) СВГ,Е-кривые ртутного электрода для 0,5 М ЭГ растворов NaClO_4 (I) с добавками гексанола: 2-0,25; 3-0,375; 4-0,5; 5- 0,79 М.
б) С,Е-кривые, снятые в этих же растворах: 1^I; 2^I; 3^I; 4^I; 5^I- соответственно.



Из вышеприведенного следует, что полученные методом СВГ,Е-кривых данные дополняют информацию емкостных и электрокапиллярных кривых и существенно расширяют возможность более количественного изучения адсорбции органических веществ.

Л и т е р а т у р а

1. Чагелишвили В.А., Хатиашвили Н.Г., Джапаридзе Дж.И. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 70.
2. Чагелишвили В.А., Хохашвили М.О., Джапаридзе Дж.И. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1660.

ПРИМЕНЕНИЕ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА С КОЛЬЦОМ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Г.А.Цагарели, Л.Н.Джапаридзе, Ш.М.Махатадзе

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Электроосаждение диоксида марганца является сложным многостадийным процессом. Существуют различные точки зрения на механизм и природу медленной стадии этой реакции. Так например, окончательно не установлено, окисляется ли ион Mn^{2+} прямо до четырехвалентного состояния или сначала образуется промежуточная частица трехвалентного марганца.

Для обнаружения промежуточных частиц был использован метод вращающегося дискового электрода с кольцом. На дисковом электроде осаждение диоксида марганца из кислых сульфатных растворов осуществляли в потенциодинамическом и потенциостатическом режимах. На кольцевом электроде устанавливали потенциал, равный 0,1 В. В качестве электрода сравнения использовали ртутносulfатный электрод.

На вольтамперных кривых окисления ионов Mn^{2+} наблюдали минимум тока, которому соответствовал максимум катодного тока восстановления ионов Mn^{3+} на кольцевом электроде. Увеличение концентрации серной кислоты приводило к уменьшению тока на диске и одновременному увеличению тока на кольце. Если бы первичным продуктом окисления был ион Mn^{4+} , как это считает ряд исследователей, то уменьшение тока на диске должно было приводить к уменьшению тока на кольце. Если же на первой стадии образуется промежуточная частица трехвалентного марганца и скорость ее образования выше скорости превращения в диоксид марганца, то это должно приводить к уменьшению анодного тока на диске и соответствующему увеличению катодного тока восстановления ионов Mn^{3+} на кольце. Таким образом, полученный экспериментальный результат можно объяснить тем, что первичным продуктом окисления является промежуточная частица трехвалентного марганца, которая затем окисляется до диоксида марганца.

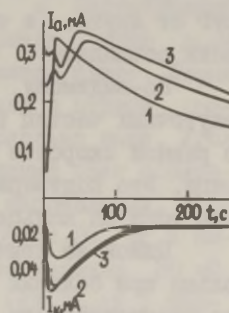
Увеличение скорости развертки потенциала от 0,1 до 2,5 В/мин приводило к уменьшению наклона поляризационной кривой и ее смещению в анодную сторону, при этом ток макси-

му на диске несколько уменьшался, а на кольце резко возрастал.

Анализ поляризационных кривых показал, что при увеличении скорости развертки потенциала средняя скорость образования продуктов окисления за время записи вольтамперной кривой резко увеличивалась, хотя анодный ток в максимуме мог и уменьшаться. Эти данные легко объяснить увеличением скорости образования частиц трехвалентного марганца, которые не успели превратиться в диоксид марганца и переходили на кольцо, увеличивая катодный ток.

Теоретическая величина коэффициента эффективности применяемого дискового электрода с кольцом равнялась 0,4. Отношение величины тока на кольце к соответствующей величине тока на диске в начальный период времени осаждения диоксида марганца равнялась 0,2 из-за того, что часть продукта окисления осаждалась в виде диоксида марганца. Однако при осаждении достаточно толстого слоя диоксида соотношение уменьшалось до 0,1. Для установления причин этого явления осаждение диоксида марганца на диске было проведено в потенциостатических условиях при разных потенциалах.

Рис. Зависимость тока от времени при потенциалах диска:
1 - 0,750; 2 - 0,825;
3 - 0,900 В и кольца: 1, 2, 3 - 0,1 В



Как видно из рисунка, изменение зависимости тока от времени на кольце в начальной стадии осаждения не всегда соответствует изменению тока на диске. Так например, в начальной стадии максимум тока на диске при потенциале 0,750 В выше, чем при 0,825 и 0,900 В. Однако соответствующая ему величина тока на кольце существенно ниже.

Интегрирование хроноамперограмм вплоть до максимума на кривой I (что соответствует 15 с) показало, что за это время на анодный процесс при потенциале 0,750 В расходуется

меньше электричества, чем при потенциалах 0,850 и 0,900 В. Иначе говоря, средняя скорость образования частиц трехвалентного марганца в начальной стадии осаждения диоксида марганца при потенциалах 0,850 и 0,900 В выше, чем при 0,750 В, хотя в последнем случае и достигается большая величина тока. По этой причине в условиях, соответствующих кривым 2 и 3, не успевает окислиться и переходит на кольцо больше ионов Mn^{3+} , чем при 0,750 В.

Таким образом, анализ соотношения токов на диске и кольце в проведенных экспериментах, по всей видимости, свидетельствует об образовании промежуточных частиц трехвалентного марганца при электрохимическом окислении ионов двухвалентного марганца до диоксида марганца.

При больших временах электролиза условия протекания процесса существенно меняются по сравнению с начальной стадией. Электроосаждение фактически происходит не на чистой платине, а на поверхности растущего слоя диоксида марганца, Анодный ток на диске постепенно снижается и через 4-5 мин уменьшается в два раза по сравнению с исходной величиной. При этом токи на диске при разных потенциалах отличаются друг от друга, а соответствующие им токи на кольце практически совпадают.

По-видимому, в этих условиях скорость образования промежуточных частиц трехвалентного марганца становится примерно равной скорости их дальнейшего окисления до диоксида марганца. Это подтверждается фактом уменьшения отношения величины тока на кольце к соответствующей величине тока на диске.

Одной из причин образования ионов Mn^{3+} , фиксируемых на кольце при больших временах электролиза, может быть химическое взаимодействие диоксида марганца с ионами Mn^{2+} в присутствии серной кислоты. Возможность такого взаимодействия была подтверждена следующими опытами. На дисковый электрод предварительно осаждали диоксид марганца. Затем цепь дискового электрода размыкали, а на кольце устанавливали потенциал, равный 0,1 В. Отдельно, в растворах серной кислоты и сульфата марганца тока на кольце не наблюдали. В растворах, содержащих серную кислоту и сульфат марганца совместно, на кольце появлялся катодный ток восстановления ионов Mn^{3+} . Величина этого тока возрастала с увеличением концентрации как серной кислоты, так и сульфата марганца.

АДСОРБЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНЫ И ЭЛЕКТРОРАССЕЯНИЕ СВЕТА

Г.А.Цирлина, А.М.Фунтиков, В.Е.Казаринов

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Новый оптический метод исследования поверхности электродов — метод электрорассеяния света (ЭР) [1] представляет собой удобный инструмент для изучения неоднородных вдоль поверхности изменений диэлектрической проницаемости переходного слоя, происходящих при изменении потенциала. Указанное явление может быть связано как с собственной неоднородностью поверхности, так и с неоднородностью, индуцированной адсорбцией. В настоящей работе возможности метода ЭР продемонстрированы на примере системы платина — адсорбированный водород ($H_{ад}$).

Измерения проводили на установке, позволяющей в ходе одного опыта регистрировать сигналы ЭР и электроотражения (ЭО), а также потенциодинамические кривые и составляющие импеданса. Все измерения проводили в интервале длин волн света λ от 0,3 до 1,0 мкм в s -поляризованном свете. Форма кривых ЭО и ЭР в p -поляризованном свете была в первом приближении подобной, а величины сигналов несколько выше. Угол падения света составлял около 70° , рассеянный свет собирали в телесном угле $\Omega = 0,5 \pm 1,0$ страд в направлении, нормальном к поверхности электрода. При измерении ЭО, ЭР и импеданса амплитуда модуляции потенциала составляла 30 мВ, частота модуляции — 120–140 Гц. Сигнал ЭО (dI_R/I_{dE}) нормировался на интенсивность отраженного света (I_R), сигнал ЭР ($dI_{sc}/I_{0dE} d\Omega$) — на интенсивность падающего света (I_0), (I_{sc} — интенсивность рассеянного света). Максимальная чувствительность при измерении ЭО составляла 10^{-7} , ЭР — 10^{-9} – 10^{-8} .

Гладкая поликристаллическая платина запрессовывалась в тефлон, торец механически полировали алмазным порошком. Фактор шероховатости, определенный по затратам заряда на адсорбцию $H_{ад}$, составлял $2,1 \pm 2,3$. В работе использовались дважды перегнанные HCl и H_2SO_4 . Для контроля состояния поверхности использовали наряду с потенциодинамическим откликом величины I_{sc} .

Было показано, что при анодной предобработке электрода в 1М HCl и последующей катодной поляризации в 0,1М H₂SO₄ (для удаления адсорбированного хлорида) могут быть получены низкие значения I_{sc} ($I_{sc}/I_o < 10^{-3}$). Состояние подготовленного таким образом электрода в дальнейшем будет называться исходным.

Исходному состоянию платины отвечают кривые ЭО с максимумом при потенциале пика слабосвязанного H_{ад}. С ростом E_r (здесь и далее E_r – потенциал по обратимому водородному электроду в том же растворе) сигнал ЭО меняет знак и при $E_r > 0,2$ В остается практически постоянным (кривая 1а, рис.). Величина сигнала в максимуме существенно возрастает с уменьшением λ . Напротив, на кривой ЭР наблюдается минимум сигнала при E_r пика сильносвязанного H_{ад} и незначительный положительный сигнал при меньших E_r (кривая 1б, рис.). Последний уменьшается с ростом λ и в ИК-области не превышает уровня шумов.

Сигнал ЭР оказался чрезвычайно чувствительным к изменению характера неоднородности поверхности платины. В настоящей работе такие изменения достигались быстрой циклической обработкой в растворе 0,5М H₂SO₄ непосредственно в ходе опыта. Методика обработки выбиралась на основании данных по так называемому электрохимическому фасетированию [2/], однако число треугольных импульсов N было значительно ниже, чем в [2/], что позволяло лишь незначительно изменять состояние поверхности. Использовались два режима обработки, отличающихся скоростями развертки потенциала – 500 В/с (структурирование) и 100 В/с (разрыхление). Последовательное структурирование приводило к незначительному (до 10%) снижению тока на потенциодинамических кривых и адсорбционной емкости. В то же время наблюдался значительный рост ЭР (по абсолютной величине) в минимуме и возникновение минимума сигнала на кривых ЭО при E_r пика сильносвязанного H_{ад} (кривые 1–4, рис.). При разрыхлении структурированной платины происходило небольшое увеличение тока и адсорбционной емкости, причем конечному и исходному состояниям электрода отвечали электрохимические характеристики, совпадающие с точностью до 3%. В то же время на кривых ЭО и ЭР в результате разрыхления наблюдалось дальнейшее снижение сигнала в минимуме (кривые 5, 6, рис.). В ходе всей обработки величина I_{sc} оставалась постоянной с точностью до 20%. Как видно из рисунка, минимум

сигнала ЭР отличается почти на 2 порядка для состояний электрода с одинаковыми потенциодинамическими откликами, что иллюстрирует высокую чувствительность ЭР к изменению состояния поверхности. Электроды, подвергнутые после полировки анодно-катодной предобработке в $0,1M H_2SO_4$, характеризуются кривыми ЭО и ЭР, близкими к кривым 2 и 3 на рисунке.

На основании анализа полученных данных введено представление о двух формах $H_{ад}$, различным образом влияющих на электронные свойства поверхности платины, что приводит к возникновению дополнительной неоднородности оптических свойств вдоль поверхности. Согласно оценке, корреляционная длина адсорбционной неоднородности составляет $100-1000 \text{ \AA}$. Отметим, что сигнал ЭР значительно чувствительнее к такой неоднородности, чем сигнал ЭО, поскольку последний определяется усредненным по поверхности изменением диэлектрической проницаемости. Оценка вклада равномерного изменения электронных свойств в ЭР показывает, что при $\lambda > 0,6 \text{ мкм}$ он пренебрежимо мал.

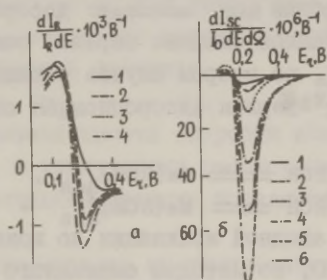


Рис. Кривые ЭО(а) и ЭР(б) платины, подвергнутой быстрой циклической обработке. Последовательное структурирование: $N = 0(1), 10^4(2), +10^4(3), +5 \cdot 10^4(4)$; последовательное разрыхление: $N = 5 \cdot 10^3(5), +10^4(6)$ (пояснения в тексте).

Л и т е р а т у р а

1. Funtikov A.M., Sigalaev S.K., Kazarinov V.E. // *Extend. Abst.* 37 Meet. ISE. Vilnius, 1986. V. III, P. 266.
2. Arvia A.J., Canulillo J.C., Custidiano E., Perdzziel C.L., Triaca W.E. // *Electrochim. Acta*, 1986, V. 31, P. 1359.
3. Brodsky A.M., Urbah M.I. // *Progress Surf. Sci.* 1984. V. 15. P. 121
4. Mills D.L., Maradudin A.A. // *Phys. Rev. B*, 1975, V. 12, P. 2943.

КРИТЕРИИ СОЛЬВОФИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛОВ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХСЯ ВЫСОКИМИ СКОРОСТЯМИ ИОНИЗАЦИИ

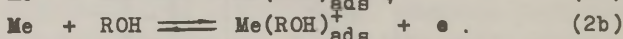
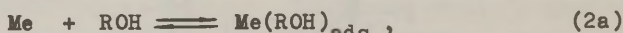
Л.Е. Цыганкова

Тамбовский государственный педагогический институт

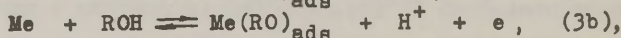
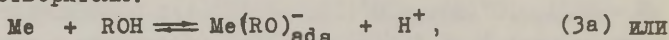
Традиционные методы оценки сольвофильности (СЛФ) идеально поляризуемых электродов неприемлемы для интенсивно растворяющихся металлов. Вместе с тем СЛФ металла определяет механизм его ионизации, в котором могут участвовать молекулы растворителя (МР) и другие компоненты раствора /1/. Очевидно, что первой стадией реакции анодной ионизации, протекающей с участием МР, является хемосорбция последних.

Качественным критерием СЛФ может служить состояние адсорбированных МР, которое достаточно однозначно оценивается кинетическими параметрами ионизации металлов. Ограничим рассмотрение спиртовыми средами. Равновесие:

адсорбция $\text{RON} \rightleftharpoons$ десорбция RON (I)
для сольвофобных металлов смещено вправо, сольвофильных - влево. Величина ΔG_{ads} во втором случае отрицательна. При малой величине $-\Delta G_{\text{ads}}^{\text{solv}}$ первая адсорбционная стадия ионизации металла имеет вид:



Порядок реакции анодной ионизации по ионам водорода (n_{H^+}) в этом случае равен 0, но методом смешанного растворителя участие RON в актах взаимодействия и, следовательно, наличие RON_{ads} можно доказать достаточно однозначно. Интервал некоторых средних величин $-\Delta G_{\text{ads}}^{\text{solv}}$ обуславливает диссоциативную адсорбцию растворителя:



соответственно $n_{\text{H}^+} < 0$.

Учитывая, что природа стадий (2) и (3) не связана с разрушением кристаллической решетки металла и определяется лишь его поверхностными свойствами, величина n_{H^+} может служить критерием СЛФ. Переход от $n_{\text{H}^+} = 0$ к $n_{\text{H}^+} < 0$ при прочих равных условиях указывает на увеличение сольвофильности. Т.к. с ростом С_{H^+} равновесие реакций (3a) и (3б) должно смещаться в сторону

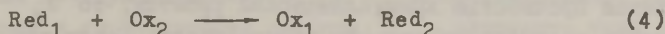
недиссоциированной формы, то уменьшение минимальной величины C_{H+} , необходимой для перехода от $p_{H+}=0$ к $p_{H+}<0$ на различных металлах указывает одновременно и на снижение сольвофильности последних.

Наиболее высокая СЛФ металла, характеризующаяся большой величиной $-\Delta G_{\text{адс}}^{\text{сolv}}$ приводит к необратимой хемосорбции МР, сопровождающейся их деструкцией. Выделим две группы металлов:

а. Металлы, выступающие в качестве адсорбента, но сами не способны окисляться в процессе восстановительной деструкции МР. К ним относятся металлы платиновой группы, на которых установлена необратимая хемосорбция спиртов [2], ведущая к гидрированию, самогидрированию и распаду их молекул за счет разрыва C-C- и C-H-связей.

б. Металлы, выступающие в роли адсорбента, способны легко окисляться, что характерно, например, для железа, цинка, титана, хрома. Последние в результате восстановительной деструкции хемосорбированных МР образуют промежуточные адсорбированные комплексы типа $MeO_{\text{адс}}$.

Процесс восстановительной деструкции хемосорбированных МР на способной к окислению металлической подложке приводит к протеканию суммарной реакции:



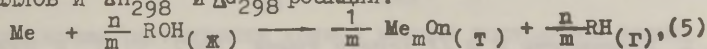
в одном акте и независимости скорости ионизации металла от потенциала, т.е. к химическому растворению.

На основе последней реакции появляются дополнительные критерии СЛФ:

1. Растворение металла по химическому механизму, что исходя из развиваемых представлений, возможно лишь при необратимой хемосорбции МР и не является прерогативной неводных сред.

2. Состав продуктов восстановительной деструкции хемосорбированных МР, включающих алкановые и алкеновые углеводороды.

Учитывая характер деструкции молекул растворителя, в системах $Me-ROH-HCl$ можно ожидать наличия корреляции между СЛФ металлов и ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 реакции:



где R - атом водорода или углеводородный радикал. Реакция (5) является детализацией (4), лишь вместо $MeO_{\text{адс}}$ рассматривается фазовый оксид. Типичные результаты подобных расчетов приведены в таблице.

Величины ΔH_{298}° и ΔG_{298}° (кДж/моль) реакции взаимодействия I моль металла с C_2H_5OH .

| Реакция | ΔH_{298}° | ΔG_{298}° |
|--|--------------------------|--------------------------|
| $Cu + C_2H_5OH \longrightarrow CuO + C_2H_6$ | -12 | 0,8 |
| $Cr + C_2H_5OH \longrightarrow 1/2 Cr_2O_3 + 3/2 C_2H_6$ | -345 | -325 |
| $Fe + C_2H_5OH \longrightarrow FeO + C_2H_6$ | -115 | -109 |
| $Zn + C_2H_5OH \longrightarrow ZnO + C_2H_6$ | -198 | -183 |
| $Ti + 2C_2H_5OH \longrightarrow TiO_2 + 2C_2H_6$ | -644 | -619 |

На основе ΔG_{298}° в первом приближении, наблюдается следующий ряд сольвофильности: $Ti > Cr > Zn > Fe > Cu$ (6). Однако в его установлении не нашли отражения параметры, характеризующие объемные свойства металла. Сопоставление энергий сублимации ряда металлов позволило расположить их в ряд в порядке уменьшения прочности кристаллической решетки:

$$Ti > Ni > Cr > Fe > Cu > Zn \quad (7)$$

Таким образом, (6) характеризует снижение СЛФ и торможение ионизации с участием хемосорбированных МР, (7) — напротив, облегчение разрушения решетки металла. Если принять, что скорость химической ионизации (i_x) металла в основном определяется прочностью кристаллической решетки, то i_x не должна зависеть от природы растворителя. Между тем, на металлах наблюдаются ряды: $i_x^{CH_3OH} > i_x^{C_2H_5OH} > i_x^{C_2H_4(OH)_2} > i_x^{H_2O(Fe)}$; $i_x^{C_2H_5OH} > i_x^{C_2H_4(OH)_2} > i_x^{H_2O(Zn)}$; $i_x^{C_2H_5OH} > i_x^{H_2O(Ti)}$, что хорошо коррелирует с ΔG_{298}° соответствующих реакций, рядом (6) и обратно (7). Подобная корреляция подтверждается сопоставлением скоростей химического растворения Fe и Cr ($i_{x,Cr} > i_{x,Fe}$) в 0,5М водных серноокислых растворах/3/. Низкая СЛФ меди в спиртах подтверждалась неоднократно. Таким образом, кинетические параметры анодной ионизации и ΔH_{298}° и ΔG_{298}° ряда реакций могут быть использованы для ориентировочной оценки относительно СЛФ металлов.

Л и т е р а т у р а

1. Колотыркин Я.М.// Успехи химии. 1962. Т.31. С.323.
2. Подловченко Б.И., Петрий О.А., Фрумкин А.Н.// Докл. АН СССР. 1963. Т.153. С.379.
3. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М., Ширинов Т.И.// Докл. АН СССР. 1978. Т.238. С.139.

ДВОЙНОЙ СЛОЙ И КИНЕТИКА ПРИ ИМПУЛЬСНЫХ РЕЖИМАХ ЭЛЕКТРОЛИЗА

В.И.Черненко, Ю.Э.Удовенко, И.И.Папанова

Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф.Э.Дзержинского

С учетом эффектов заряжения емкости двойного слоя разработана и подтверждена экспериментально теория релаксации кулоностатических импульсов при электрокристаллизации металлов. Основное соотношение, описывающее отклик ионно-металлического электрода в пространстве изображений, было найдено путем решения соответствующей краевой задачи поверхностной диффузии /1/

$$\Delta \Phi(p) = q_m \mu \frac{p}{p + \mu} \left\{ 1 - \frac{a}{p + a} \left[1 - \frac{\text{th} \sqrt{p + a}}{\sqrt{p + a}} \right] \right\}^{-1} \quad (1)$$

Здесь $\Delta \Phi = n F \Delta E / RT$ - безразмерный потенциал; $a = i_0 n F / RT C_{\text{ад}} D = \tau_{\text{диф}} / \tau_{\text{ад}}$; $\mu = n F i_0 x_0^2 / RT C_{\text{дв}} D = \tau_{\text{диф}} / \tau_{\text{п}}$; x_0 - половина расстояния до ступени роста; $C_{\text{ад}}$ и $C_{\text{дв}}$ - соответственно адсорбционная и двойнослойная емкости; i_0 - плотность тока обмена; D - коэффициент поверхностной диффузии ад-ионов; p - параметр преобразования по Лапласу-Карсону; $\tau_{\text{диф}}$, $\tau_{\text{п}}$, $\tau_{\text{ад}}$ - соответственно постоянные времени поверхностной диффузии, перехода, адсорбции.

Для очень коротких промежутков времени обратное преобразование (1) и соответствующие предельные переходы дают обычное уравнение кулоностатической кривой

$$-\Delta E(t) = \frac{q}{C_{\text{дв}}} \exp(-t/\tau_{\text{п}}) \quad (2)$$

В тех случаях, когда $\tau_{\text{п}} \gg \tau_{\text{ад}}$,

$$-\Delta E(t) = \frac{q}{C_{\text{дв}}} \left[2 - \sqrt{\frac{\tau_{\text{ад}}}{\tau_{\text{диф}}}} \exp(-t/\tau_{\text{п}}) \right] \quad (3)$$

Если время регистрации кривой меньше постоянной времени адсорбции, но значительно превышает постоянную времени перехода,

$$-\Delta E(t) = \frac{q}{C_{\text{ад}}} \left[1 - 2 \sqrt{\frac{D t}{\pi x_0^2}} \right] \quad (4)$$

Наконец, если время регистрации заметно превышает постоянные времени перехода и адсорбции,

$$-\Delta E(t) = \frac{8q}{\pi^2 C_{ад}} \exp\left[-\frac{\pi^2 D t}{4x_0^2}\right]. \quad (5)$$

Если скорость поверхностной диффузии очень велика, основную роль играют процессы заряжения двойнослойной емкости, адсорбции ад-ионов и реакции перехода /2/. В этом случае отклик на кулоностатическое возбуждение в зависимости от соотношения между скоростями каждой из перечисленных стадий может быть записан следующим образом:

1. Если скорость адсорбции мала

$$-\Delta E(t) = \frac{q}{C_{дв}} \exp\left[-\left(\frac{1}{C_{ад} R_{п}} + \frac{1}{C_{дв} R_{п}}\right) \cdot t\right]. \quad (6)$$

2. Если при этом $C_{ад} > C_{дв}$, то

$$-\Delta E(t) = \frac{q}{C_{дв}} \exp\left[-t/C_{дв} R_{п}\right], \quad (7)$$

что соответствует кулоностатической кривой для обычной реакции перехода.

3. Если же реакция перехода протекает очень быстро,

$$-\Delta E(t) = \frac{q}{C_{дв} + C_{ад}} \exp\left[-t/R_{ад}(C_{ад} + C_{дв})\right]. \quad (8)$$

Здесь $R_{п}$ и $R_{ад}$ — сопротивления перехода и адсорбции.

Таким образом, изменяя скорость регистрации кулоностатической кривой, можно в случае смешанной кинетики процесса электрокристаллизации выделить ее участки, на которых решающий вклад принадлежит реакции перехода, поверхностной диффузии или адсорбции. При очень больших скоростях определяют параметры перехода, при малых — характеристики поверхностной диффузии и адсорбции.

Разработанная теория проверялась на примере электрокристаллизации свинца из хлорнокислого и азотнокислого электролитов.

Анализ начальных участков кулоностатических зависимостей, измеренных на Рь-электроде в хлорнокислом электролите, и определение порядка реакции позволили сделать заключение о том, что разряд Pb^{2+} протекает с одновременным присоединением двух электронов с последующей диффузией ад-ионов в места роста.

Таблица 1.

Кинетические параметры реакции электрокристаллизации Pb^{2+} из хлорнокислого электролита

| $i_o^0, \frac{A}{cm^2}$ | $\frac{\partial \ln i_o}{\partial \ln [Pb^{2+}]}$ | α | $\Delta G, \frac{kJ}{g-at}$ | $C_{дв} \cdot 10^6, \frac{x_o^2}{D \cdot c}$ | $\frac{x_o^2}{D \cdot c} \cdot 10^4$ | $C_{ад} \cdot 10^6, \frac{C_{ад}}{\Phi \cdot cm^2}$ |
|-------------------------|---|----------|-----------------------------|--|--------------------------------------|---|
| 0,299 | 0,25 | 0,625 | 13,4 | 14,0 | 1,19 | 24,0 |

Здесь i_o^0 - стандартный ток обмена, α - коэффициент переноса, ΔG - кажущаяся энергия активации.

Были найдены также кинетические параметры реакции катодного восстановления Pb^{2+} из азотнокислого электролита.

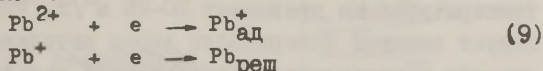
Таблица 2.

Основные кинетические параметры катодного выделения Pb^{2+} из азотнокислого электролита

| $i_o^0, \frac{A}{cm^2}$ | $\frac{\partial \ln i_o}{\partial \ln [Pb^{2+}]}$ | $\tau_{ад} \cdot 10^5, c$ | θ | $\Delta G, \frac{kJ}{g-at}$ |
|-------------------------|---|---------------------------|----------|-----------------------------|
| 1,12 | 0,5 | 9,52 | 0,21 | 46,09 |

Здесь θ - степень заполнения поверхности ад-ионами.

Анализ зависимости кинетических параметров от $[Pb^{2+}]$ дает основания предполагать существование ад-ионов Pb^+ и считать, что разряд ионов свинца из азотнокислого электролита протекает по схеме



Относительно небольшие значения поверхностных концентраций ад-ионов и малая постоянная времени адсорбции при сравнительно больших плотностях тока обмена указывают на большую скорость перехода ад-ионов в полукристаллические положения и их включения в кристаллическую решетку.

Таким образом, учет влияния заряжения двойнослойной емкости позволяет более уверенно оценивать особенности кинетики электрокристаллизации.

Л и т е р а т у р а

1. Черненко В.И., Черненко Е.К., Удовенко Д.Э. // Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 1316.
2. Черненко В.И., Удовенко Д.Э. // Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 1311.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕННОСТИ ДИСПЕРСНОГО
СКЕЛЕТНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА АДсорбЦИЮ
ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ
И РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА

С.Ф.Чернышов,Л.И.Альтенталлер,А.Г.Пшеничников
Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Исследование структуры и состояния поверхности скелетного никеля имеет важное значение, в частности, с точки зрения создания эффективных водородных электродов для различных типов электрохимических устройств.

В настоящей работе, используя вакуумно-адсорбционный /1/ и электрохимический методы изучена хемосорбция водорода и кислорода на поверхности свежевывелоченного (СВК) и воздушноокисленного (ВОК) непирофорного скелетного никеля, полученных выщелачиванием сплава, содержащего (масс.%): алюминий-50, никель-47, титан-3. Структура катализаторов оценивалась на основании анализа изотерм низкотемпературной адсорбции аргона на образцах, откачанных при температурах 20-250°C и остаточном давлении 10^{-6} мм рт.ст.

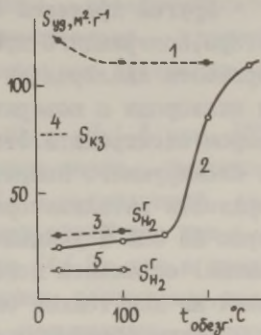
Было показано, что удельная поверхность СВК, измеренная методом БЭТ, составляет 100-120 м²/г и практически не зависит от температуры обезгаживания (рис., кр.1). В то же время $S_{БЭТ}$ для образцов ВОК, обезгаженных при низких ($\leq 100^\circ\text{C}$) температурах не превышает 20-25 м²/г, что примерно соответствует внешней поверхности зерен катализатора. При более высоких температурах обезгаживания катализатора его суммарная поверхность приближается к величинам, найденным для СВК, за счёт освобождения поверхности микропор, которая составляет около 80-90 м²/г.

Таким образом, структура СВК и ВОК примерно одинакова и может быть представлена в виде агломератов частиц диаметром 250-300 Å, средний размер микропор в которых равен 15-30 Å. Наблюдаемые различия характера $S_{БЭТ}$, $t_{обезг.}$ - зависимостей для указанных образцов (рис., кр.1,2) обусловлены гидрофильно-гидрофобными свойствами поверхности исследованных катализаторов. Для СВК исходная восстановленная поверхность существенно более гидрофобна, и вода легко десорби-

руется с поверхности катализатора при его вакуумировании при комнатной температуре. Окисление поверхности никеля в ВОК вызывает её гидрофилизацию и конденсацию влаги в микропорах, которая полностью десорбируется в вакууме лишь при высоких (250°C) температурах обезгаживания.

Сопоставление результатов измерений поверхности СВК и ВОК методом БЭТ с данными по хемосорбции водорода и кислорода позволяет определить долю металлической поверхности в катализаторах. Было установлено, что поверхность никеля в СВК, доступная для адсорбции водорода из газовой фазы, составляет $30\text{--}35 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис., кр. 3). В то же время величина поверхности СВК, рассчитанная из водородных участков гальваностатических кривых заряжения, измеренных в $0,1 \text{ Н КОН}$ [2], равна $75\text{--}80 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис., кр. 4). Это указывает на прочную связь хемосорбированного на скелетном никеле водорода с поверхностью металла. В случае, если адсорбированный водород предварительно удален с поверхности никеля (например, окислением при потенциале $E_x = 0,15 \text{ В}$), последующая адсорбция водорода на нём из газовой фазы близка к значениям, найденным из кривых заряжения.

Рис. Зависимость измеряемой методом БЭТ величины поверхности скелетного никеля от температуры обезгаживания образца: 1—свежевыщелоченный, 2—воздушноокисленный катализатор, 3–5 — см. пояснения в тексте.



При исследовании хемосорбции водорода на ВОК было установлено, что на образцах катализаторов, подвергнутых только вакуумированию, водород вообще не адсорбируется. Хемосорбция водорода наблюдается лишь на ВОК, предварительно восстановленном в водороде при 400°C . Величина поверхности ВОК, доступная для адсорбции водорода из газовой фазы, составляет $13\text{--}15 \text{ м}^2/\text{г}$, что обусловлено блокировкой части поверхности никеля образованными на ней в этих условиях прочными оксидами, препятствующими адсорбции водорода (рис., кр. 5).

Анализ результатов, полученных при попеременной адсор-

бции водорода и кислорода на ВОК показал, что природа преадсорбированного газа практически не влияет на величину поверхности никеля, рассчитанную из адсорбции на нём водорода или кислорода: указанные величины совпадают с точностью до 2-3%. Однако природа преадсорбированного на скелетном никеле газа существенно влияет на поведение электрода при его последующем контакте с раствором электролита. Было показано, что количество водорода, адсорбированное на поверхности скелетного никеля из газовой фазы и раствора электролита за счёт разряда молекул воды близки, а удельная активность катализатора (ток обмена водородной реакции) в 0,1 N КОН при 20°C, измеренная в соответствии с /2/, составляет $3-4 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$.

Как нами установлено из анализа данных по кинетике хемосорбции водорода и низкотемпературной адсорбции аргона, на СВК наблюдается замедленность транспортных процессов в микропорах катализатора. Это приводит к уменьшению измеряемой удельной активности катализатора (т.е. тока обмена водородной реакции). Подобное явление для дисперсных никелевых катализаторов отмечалось нами ранее /3/.

Другой причиной снижения удельной активности катализатора, содержащего предварительно адсорбированный на поверхности кислород из газовой фазы, является упрочнение связи кислорода с поверхностью никеля при его контакте с раствором электролита. Это приводит к образованию на электроде блокирующего покрытия, вызывающего снижение удельной поверхности катализатора, измеряемой по кривым заряжения, примерно на 30% и уменьшение удельной активности (т.е. тока обмена) остальной поверхности катализатора за счёт образования на ней тонкой оксидной плёнки.

Таким образом, полученные данные позволяют установить связь характеристик скелетного никеля и его удельной активности с состоянием поверхности и структурой катализатора, а также влияние на неё степени окисленности никеля.

Л и т е р а т у р а

1. Бурштейн Р.Х., Пшеничников А.Г., Ковалевская В.Д., Беляева М.Е. // Электрохимия. 1970. Т. 6. С. 1756.
2. Абрамзон О.С., Чернышов С.Ф., Пшеничников А.Г. // Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 1667.
3. Psenichnikov A.G. // J. Res. Inst. Catalys. Hokkaido Univ. 1982. V. 30. P. 137.

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНОВОГО АНОДА НА КИНЕТИКУ ВЫДЕЛЕНИЯ ХЛОРА

Л.Е.Чуваева, Н.Я.Бунэ , В.В.Лосев

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Выделение хлора на платиновом аноде происходит со сравнительно невысоким перенапряжением, однако при длительной поляризации наблюдается постепенное снижение его электрокаталитической активности, т.е. пассивация по отношению к хлорной реакции, свидетельствующая об изменении состояния поверхности анода. Ранее на основании анализа кинетики быстрых электродных процессов с газовой выделением были сформулированы критерии высокой каталитической активности электродов относительно таких процессов и, в частности, было показано, что наряду с характером стационарных поляризационных кривых весьма чувствительной к изменению активности подобных электродов является форма кривых спада потенциала после выключения тока /1-3/. Эти критерии использованы для оценки каталитической активности гладкого платинового анода относительно хлорной реакции и выявления условий, способствующих его активации и вызывающих его пассивацию.

Опыты проводили в растворе 4,3 М NaCl с pH=1,6 при 87° описанным ранее методом /2,3/ на платиновом аноде, подвергнутом травлению в смеси $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1) с последующей активацией путем циклической катодно-анодной обработки при $i = 20 \text{ мА/см}^2$ в рабочем хлоридном растворе /4/. На рис.а представлены поляризационные кривые с омическими поправками, снятые на активированном аноде в растворе, насыщенном хлором (кривая 1) и продуваемом аргоном (кривая 2). На обеих кривых при высоких плотностях тока i (в области интенсивного газовой выделения) имеется нелинейный участок низкой поляризуемости, свидетельствующий о сохранении равновесия электрохимической стадии суммарного процесса, а на кривой 2 при низких и средних i - линейный участок с "нернстовским" наклоном $b = 35 \text{ мВ}$ (близким к $2,3RT/2F$ при 87°), отвечающий стадии диффузии молекул хлора в объем раствора /2,3/. Аналогичный характер имеют в тех же условиях поляризационные кривые для высокоактивных ОРТА, на которых хлорная реакция протекает во внешне-

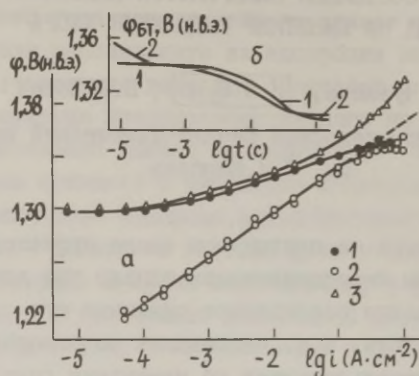


Рис.а. Стационарные поляризационные кривые: для активированного анода в растворе, насыщенном хлором (1) и аргоне (2); для запассивированного анода в растворе, насыщенном хлором (3).

Рис.б. Кривые спада потенциала после выключения тока (200 мА/см²) для активированного (1) и запассивированного анода (2) в растворе, насыщенном хлором.

диффузионной области и лимитируется стадией удаления молекул хлора от поверхности анода /2,3/. На кривой спада потенциала, снятой после выключения тока ($i = 200$ мА/см²) в области низкой поляризуемости (рис.б, кривая 1), после мгновенного спада омического скачка потенциала имеется почти горизонтальный участок медленного изменения бестокового потенциала $\varphi_{БТ}$, свидетельствующий об очень высокой активности электрода ($i_0 > 200$ мА/см²) /2,3/. $\varphi_{БТ}$ совпадает с равновесным потенциалом хлорной реакции, отвечающим повышенной приэлектродной концентрации хлора (φ_p^c), и постепенно сдвигается в отрицательную сторону по мере снижения c_v вплоть до исходного равновесного потенциала в растворе, насыщенном хлором (φ_p^o).

В результате длительной анодной поляризации активного платинового электрода в области низкой поляризуемости (2 часа при $i = 200$ мА/см²) происходит коренное изменение характера поляризационной кривой (рис.а, кривая 3) и кривой спада потенциала (рис.б, кривая 2): на поляризационной кривой отсутствует участок низкой поляризуемости, перенапряжение при $i = 200$ мА/см² возрастает на 18 мВ; на кривой

спада потенциала появляется участок быстрого изменения $\gamma_{\text{ВГ}}$, который спрямляется в полулогарифмических координатах и отвечает разряду двойного слоя за счет необратимого протекания хлорной реакции /3/. Как видно из рис.б, при $t > 1$ мс кривая 2 практически совпадает с кривой 1; следовательно, после быстрого спада электрохимического перенапряжения и на запассивированном электроде устанавливается равновесный $\gamma_{\text{ВГ}}$, дальнейшее изменение которого, как и в случае активного анода, обусловлено постепенным уменьшением приэлектродной концентрации молекул хлора.

Таким образом, использование критериев высокой активности электродов с газовыделением позволяет выявить закономерности активации и пассивации платинового анода в условиях хлорного электролиза. Исследовано влияние pH и анионного состава раствора на активность платинового анода.

Л и т е р а т у р а

1. Лосев В.В. // Электрохимия. 1981. Т. 17. С. 733.
2. Losev V.V., Bune N.Ya., Shub D.M., Chuvaeva L.E., Reznik M.F. // 37th Meeting ISE. Ext. Abstr. Vilnius. 1986. P. 501.
3. Бунэ Н.Я., Чуваева Л.Е., Лосев В.В. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1249.
4. Бунэ Н.Я., Чуваева Л.Е., Лосев В.В. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1579.

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ И ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ НА ПЛЕНОЧ- НЫХ ОКСИДНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ.

В.В.Шалагинов, Д.М.Шуб, Э.В.Касаткин

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я. Карпова

Исследованы некоторые особенности адсорбции реагирующих частиц в процессе выделения - ионизации Cl_2 на металлооксидных электродах, представляющих собой покрытия на титане, в частности оксидные рутениево - титановые (ОРТА) и легированные и нелегированные оксиднокобальтовые.

С этой целью проведены вольтамперометрические и хронопотенциометрические измерения. Специфика этих измерений заключалась в том, что они проводились в присутствии в растворе хлора, что осложняло количественный анализ полученных зависимостей. Удаление хлора продувкой через раствор инертного газа приводило практически к полному снятию адсорбированных частиц с поверхности электрода (бестоковый потенциал снижался), что указывает на их низкую энергию связи с активными центрами поверхности. В присутствии же хлора в растворе происходит его непрерывная дополнительная адсорбция и ионизация на поверхности электрода. Поэтому рассчитанные кулонограммы не совпадали при поляризации электрода токами различной величины. Однако в условиях стационарной диффузии оказалось возможным учесть процесс дополнительной адсорбции реагирующих частиц и получить частные кулонограммы, которые являются истинными кривыми заряжения. На полученных таким образом кривых проявляются две хорошо выраженные и воспроизводимые задержки в областях потенциалов $1,25 < E_1 < 1,35$ В и $0,9 < E_2 < 1,1$ В.

В этих же областях потенциалов на катодном цикле вольтамперограмм, снятых в неперемешиваемом растворе при появлении в приповерхностном слое Cl_2 за счет его кратковременного выделения при анодных потенциалах или при насыщении электролита хлором от внешнего электролизера, регистрируются два максимума тока. Характер зависимости затраченного на восстановление хлора количества электричества от скорости развертки потенциала ($V > 0,05$ В/с) позволяет связать максимумы тока, как и задержки на кулонограммах, с наличием двух типов адсорбиро-

ванных частиц. По всей видимости первая задержка (при E_I), расположенная вблизи равновесного потенциала, связана с адсорбцией и ионизацией хлора. Появление второй задержки при потенциалах более удаленных от равновесного свидетельствует о наличии еще одной формы адсорбированных частиц, более прочно связанных с поверхностью электрода и возможно являющихся промежуточными частицами хлорного процесса. В ряде работ [1,2] предлагаются механизмы, согласно которым в одной из стадий хлорного процесса на поверхности ОРТА образуется хлоркислородное соединение $HCIO$ (или CIO ; CIO^-). Предполагается, что в области второй задержки обнаруживаются адсорбирующиеся и подвергающиеся ионизации указанные промежуточные хлоркислородные частицы.

Из полученной кривой заряжения были рассчитаны количества адсорбированных частиц. Приближенные оценки показали, что степень заполнения каждой из указанных форм находится в пределах монослоя. По характеру изменения потенциала от времени в области быстрого спада потенциала ($E < 0,9$ В) была вычислена емкость двойного слоя, которая оказалась равной $40 - 80$ мкФ/см² истинной поверхности, что согласуется с литературными данными.

Поведение оксиднокобальтовых электродов осложнено протеканием поверхностной окислительно - восстановительной реакции, сопровождающейся изменением валентного состояния катионов Co^{3+} до Co^{2+} . В растворе $NaCl$ ненасыщенном хлором этому процессу соответствует на вольтамперограммах широкий максимум тока при $0,9 < E < 1,05$ В, а на хронопотенциограммах - характерная задержка. В растворе насыщенном хлором основные закономерности поведения Co_3O_4 -электродов и ОРТА примерно аналогичны. Однако изменение природы активных центров на поверхности Co_3O_4 проявляется в смещении потенциалов второй задержки на хронопотенциограммах и в характере поляризационных кривых этих электродов по сравнению с ОРТА. Оксиднокобальтовые электроды, легированные рутением (~3 ат. %), по своим поляризационным и адсорбционным характеристикам сближаются с ОРТА. Это свидетельствует об определяющем влиянии реакционно способных рутениевых мест на поведение электрода.

Л и т е р а т у р а

1. Эренбург Р.Г. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 1602.
2. Эренбург Р.Г., Кришталик Л.И., Ярошевская И.П. // Электрохимия. 1975. Т. 11. С. 1236.

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

И.В.Шевелева, В.Ю.Глушенко

Институт химии ДВО АН СССР

Настоящее время характеризуется интенсивными исследованиями в области получения одного из самых перспективных современных материалов — углеродных волокон (УВ) /1,2/. На основе УВ создаются различные сорбенты с регулируемыми физико-химическими свойствами /3/, исследование которых позволит интенсифицировать ряд технологических процессов, внесет существенный вклад в дело охраны окружающей среды.

Обладающие рядом преимуществ перед другими сорбентами /2/, углеродные волокна используются в качестве электросорбентов при извлечении ионов металлов /3/ и органических веществ /5/ из водных растворов. Однако, подобные исследования пока что немногочисленны. Имеющиеся в литературе данные не позволяют априорно судить о выборе материала, пригодного в качестве электросорбента для процесса извлечения органических компонентов из раствора.

Исследованы УВ на основе полиакрилонитрила (ПАН-В) и целлюлозы различной степени активации исходного волокна. Электрохимические свойства УВ определяли методом потенциодинамических импульсов и кривых заряжения /6/.

Определена емкость волокнистых угольных электродов в области заряжения ДЭС и ее изменение от скорости развертки потенциала. Полученные вольтамперограммы и зависимости изменения емкости электрода от скорости его поляризации позволили сделать выводы о пористой структуре углеродных волокон /7/ и возможности их применения в электросорбционных процессах. Показано, что при длительной поляризации угольных волокнистых электродов их емкость значительно увеличивается, что обусловлено внутренними структурными особенностями УВ. В результате проведенных исследований выбраны типы углеродных волокон для электросорбции бензонитрила и фенола из 0,1 N и 1 N растворов сульфата калия и перхлората натрия.

На рисунке показаны изотермы адсорбции бензонитрила на незаряженной и поляризованной поверхности ПАН-В из 0,1 N

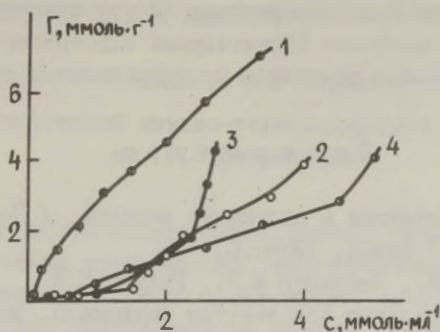


Рис. Изотермы сорбции бензонитрила на ПАН-В: 1 - $E = E_{q=0}$; 2 - $E = +50$ мВ; 3 - $E = +350$ мВ; 4 - $E = +650$ мВ.

раствора перхлората натрия. Как видно, эти изотермы относятся к S типу, тогда как изотермы адсорбции фенола относятся к L типу /8/. Различные типы изотерм адсорбции, полученные на УВ, обусловлены прежде всего структурными особенностями самих волокон, подобные зависимости не наблюдаются для активированного угольного электрода /9/. В этом случае изотермы адсорбции фенола в области pH от 6,5 до 7,7 относятся к H типу. Вид кривых свидетельствует о том, что механизм адсорбции на волокнах отличается от механизма заполнения поверхности угольного электрода.

В растворах с небольшим содержанием органического компонента смещение потенциала как в анодную до +650 мВ, так и в катодную сторону до -350 мВ приводит к значительному практически одинаковому снижению величины адсорбции. Видимо, для проведения обратного, десорбционного процесса, нет необходимости подавать на электрод высокие потенциалы, приводящие к большим энергетическим затратам. При увеличении концентрации сорбата в растворе наблюдается возрастание адсорбции. Это обусловлено изменением механизма адсорбции, связанного со структурными особенностями углеродных волокон, проявляющихся в процессе длительной поляризации УВ.

Таким образом, проведенные исследования показали, что механизм адсорбции органических соединений на поляризованной поверхности углеродных волокон обусловлен их структур-

ными особенностями. Кроме того, обладающие лучшими сорбционными и кинетическими параметрами /2/ по сравнению с углями, УВ являются наиболее эффективными электросорбентами для очистки разбавленных растворов от органических примесей.

Л и т е р а т у р а

1. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. / Под ред. Конкина А.А. М.: Химия, 1978. С. 424.
2. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Мн.: Наука и техника, 1982. С. 272.
3. Фридман Л.И., Перлин В.А., Тарасова В.В. Получение, свойства и применение углеродных волокнистых адсорбентов. М.: НИИТЭХИМ, 1981. С. 25.
4. Oren Y., Soffer A. // *Electrochim. Acta*. 1983. V. 28. P. 1149.
5. Woodard F.E., McMackins D.E., Janson R.E.W. // *J. Electroanal. Chem.* 1986. V. 214. P. 303.
6. Бурштейн Р.Х., Вилинская В.С., Загудаев Н.М., Тарасевич Н.М. // *Электрохимия*. 1974. Т. 10. С. 1094.
7. Oren Y., Soffer A. // *J. Electroanal. Chem.* 1985. V. 186. P. 63.
8. Giles C.H. *Anionic Surfactants: Phys. Chem. Surfactant. Act.* N.Y., Basel. 1981. P. 143.
9. McGuire J., Dwiggin C.F., Fedkiw P.S. // *J. Appl. Electrochem.* 1985. V. 15. P. 53.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И СОЛИ НА СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Е.М.Шембель, И.М.Максюта, А.С.Стрижко, О.С.Ксенжек

Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф.Э.Дзержинского

В данной работе исследовано влияние физико-химических свойств апротонных органических растворителей (донорного числа, вязкости) катионного и анионного состава соли на электрохимические характеристики границы раздела твердофазный окислитель – электролит и литиевый электрод – электролит. Изучались импедансные и поляризационные параметры процессов, проводилось математическое моделирование эквивалентной схемы на границе раздела и расчетно-теоретическое исследование переходных процессов при восстановлении твердофазного активного вещества. Все измерения проводились в атмосфере сухого аргона, содержание воды в электролите – сотые доли процента. В качестве электролитов использовались ацетонитрил, пропиленкарбонат, γ -бутиролактон, диметилформамид, диметилсульфоксид, в качестве солей – перхлораты, бромиды, тетрафторбораты лития и тетраалкиламмония.

Катодное восстановление твердофазного окислителя в неводных электролитах сопровождается инжекцией катионов лития в твердую фазу. При восстановлении монокристаллических образцов пирита и фторированного стеклоглерида скорость процесса определяется совокупным влиянием состава раствора как непосредственно на электрохимическую стадию, так и на последующий перенос ионов лития по твердой фазе. Во втором случае влияние донорных свойств растворителя может быть объяснено с позиций твердофазной диссоциации промежуточного продукта в объеме окислителя на границе с раствором. С повышением донорных свойств растворителя возрастает степень твердофазной диссоциации, соответственно возрастает ток максимума на потенциодинамической кривой. В то же время в высокодонорных растворителях ток обмена непосредственно электрохимической стадии меньше вследствие торможения процесса десольватации катионов лития, находящихся в растворе. По мере восстановления изменение сопротивления процесса во времени имеет аномальный характер – проходит через минимум.

Результаты импедансных измерений, гальваностатической и потенциодинамической поляризации находятся в хорошем согласии. Изменение структуры электрода в процессе разряда изучалось с использованием рентгеноструктурного анализа.

На рис. а представлены годографы импеданса монокристаллического пирита (грань 100) в электролите 1 M LiClO_4 , ПК на различных стадиях разряда. Характер годографа показывает, что на первых стадиях разряда суммарное сопротивление процесса велико (кривая 1), затем по мере восстановления пирита сопротивление уменьшается (кривая 2) вследствие изменения структуры и облегчения переноса ионов лития по твердой фазе, наконец, в результате существенного обеднения поверхностных слоев по активному веществу, сопротивление электрохимического процесса опять возрастает (кривая 3).

Математическое моделирование переходного процесса в твердофазных окислителях проводилось на ЭЦВМ с использованием метода конечного элемента /1/. Концентрационные и электрические характеристики процесса зависят от соотношения констант скоростей последовательной - параллельных химических и электрохимических реакций и коэффициента диффузии катионов щелочного металла в твердой фазе.

Влияние состава электролита на поведение литиевого электрода определяется свойствами пассивирующей пленки, которая образуется на поверхности лития в результате его взаимодействия с компонентами раствора. Сопротивление пассивирующей пленки в неводных электролитах и его динамика в процессе "старения" лития определяются соотношением ионной и электронной проводимости. С использованием импедансных измерений /2/ исследованы параметры объемного заряда и поверхностных уровней на границе литий-электролит. Предложенная эквивалентная схема подтверждена при расчете различных моделей пассивирующей пленки. Разработана блок-схема нахождения на основании экспериментальных измерений и математического моделирования всех составляющих эквивалентной схемы.

В растворах на основе смесей растворителей проявляются униполярные свойства пассивирующей пленки на поверхности лития - сопротивление прохождению анодного и катодного токов существенно отличается, что обусловлено различными величинами ионной и электронной проводимости. Вследствие этого поляризация процесса анодного растворения лития может быть в несколько раз выше, чем поляризация процессе катодного осаждения лития.

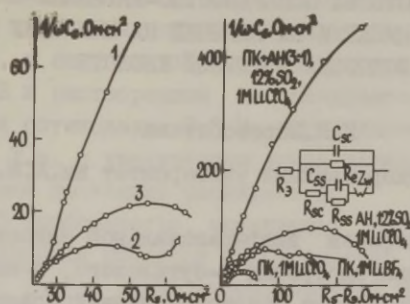


Рис. Годографы импеданса а) пирита на различных стадиях восстановления, б) литиевого электрода в различных электролитах.

На рис.б представлены типичные годографы импеданса литиевого электрода в различных электролитах. Характер годографа определяется соотношением параметров в эквивалентной схеме. Интересно, что в рамках одной эквивалентной схемы удается объяснить и описать годографы, полученные в различных растворах, с позиций влияния поверхностных уровней, обусловленных адсорбционными процессами (C_{ss}, R_{ss}), объемного заряда по ионным составляющим (C_{sc}, R_{sc}, Z_w), электронной проводимости пленки (R_e).

Результаты проведенных исследований используются при оптимизации состава неводного электролита высокоэнергоемких литиевых химических источников тока.

Л и т е р а т у р а

1. Ксежек О.С., Шембель Е.М., Калиновский Е.А., Шустов В.А. Электрохимические процессы в системах с пористыми матрицами. Киев: Вища школа, 1983. 219 с.
2. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. 128 с.

АДСОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ЦИНКЕ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА КИНЕТИКУ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

И.Н.Шерстобитова

Пермский государственный университет им.А.М.Горького

Методом измерения дифференциальной емкости на частоте 20 кГц исследована адсорбция н-бутилового, н-амилового, изо-амилового, н-гексилового спиртов и диантипирилметана (ДАМ) на гладком Zn-электрод в 0,1 N H₂SO₄ при катодной поляризации в области потенциалов -0,97 - -1,2 В (н.в.э.), где выполняется уравнение Тафеля.

На рис. приведены изотермы адсорбции исследованных соединений.

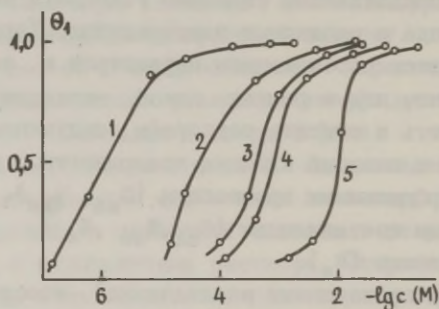


Рис. Изотермы адсорбции на Zn в 0,1 N H₂SO₄ при $\varphi = -1,0$ В: 1 - ДАМ; 2 - гексилового; 3 - изо-амилового; 4 - н-амилового; 5 - н-бутилового спиртов.

Из этих экспериментальных данных следует, что наибольшей адсорбируемостью на Zn обладает ДАМ, а в ряду спиртов поверхностная активность закономерно возрастает с ростом длины углеводородной цепи, подчиняясь тем самым общему правилу. Адсорбируемость изо-амилового спирта выше адсорбируемости н-амилового спирта, что отличает Zn-электрод от Hg-электрода /1/.

Были получены кривые зависимости дифференциальной емкости электрода от потенциала при концентрациях веществ, со-

ответствующих максимальной степени заполнения. Катодного пика десорбции в исследованной области потенциалов до $-1,2$ В не наблюдается, а анодное возрастание емкости, связанное с десорбцией ПАОВ и растворением Zn начинается для бутилового спирта при потенциале $-0,9$ В, а гексилового при потенциале $-0,85$ В. Т.е. с увеличением длины алкильного радикала область адсорбции несколько расширяется.

Интересной особенностью, вытекающей из экспериментальных изотерм адсорбции, является очень быстрое увеличение адсорбируемости с ростом длины углеводородной цепи в молекуле спирта. Приближенная оценка адсорбируемости по величине концентрации ПАВ при $\theta = 0,5$ дает среднее значение коэффициента правила Траубе K в ряду нормальных спиртов. Величина K , равная примерно 3, отмечена для адсорбции на границе воздух/раствор, на границе ртуть/раствор K несколько выше 2. В нашем же случае коэффициент получается равным ~ 20 .

Линейная зависимость, полученная в координатах $\lg \frac{\theta}{(1-\theta)^c}$ от θ , свидетельствует о возможности описания адсорбции указанных соединений на Zn изотермой Фрумкина. Величины аттракционных постоянных и константы адсорбционного равновесия приведены в табл.

Таблица

Значения параметров изотерм Фрумкина на Zn -электроде

| Название вещества | Изотерма Фрумкина | |
|-------------------|-------------------|--------------------|
| | a | B |
| н-бутанол | 0,88 | $2,95 \times 10^1$ |
| н-пентанол | 0,73 | $7,10 \times 10^2$ |
| изо-пентанол | 0,68 | $1,12 \times 10^3$ |
| н-гексанол | 0,31 | $1,41 \times 10^4$ |
| ДАМ | 0,49 | $1,99 \times 10^5$ |

Как и следовало ожидать, наибольшую константу адсорбционного равновесия имеет ДАМ, из спиртов — нормальный гексиловый, наименьшую — н-бутиловый. В ряду спиртов константа аттракционного взаимодействия увеличивается от гексилового спирта к н-бутиловому, что обратно наблюдаемому для Hg .

Данные адсорбционных измерений на Zn сопоставлены с данными поляризационных измерений в координатах $\Delta i/i_0, \theta$.

Ни в одном случае прямолинейной зависимости в этих координатах не получено, что говорит о более сложном механизме влияния ПАОВ на кинетику выделения водорода, чем простая блокировка поверхности. Значит необходимо принимать во внимание и другие факторы, влияющие на катодный процесс при адсорбции полярных молекул, какими являются спирты, и органического катиона ДАМ. Если исходить из уравнения Афанасьева-Дамаскина и принять, что ψ' -потенциал линейно зависит от степени заполнения поверхности органическим веществом, то в случае одного ψ' -эффекта можно получить уравнение $i/i_0 = \exp\left(-\frac{F\Delta\psi'\theta}{2RT}\right)$. При выполнении его графики в координатах $\lg i/i_0, \theta$ должны иметь вид прямых, выходящих из начала координат, что и выполняется на Zn для всех спиртов. По наклону кривых $\lg i/i_0, \theta$ были рассчитаны $\Delta\psi'$ при адсорбции спиртов на Zn-электроде. Для $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ $\Delta\psi' = 0,022$ В, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH} - 0,062$ В, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH} - 0,076$ В, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH} - 0,13$ В.

Для ДАМ линейная зависимость в указанных координатах не выполняется. При малых концентрациях ДАМ стимулирует р.в., т.е. он способен оказывать каталитическое действие на процесс выделения водорода. При больших степенях заполнения, когда по мере адсорбции значение ψ' -потенциала все более значительно сдвигается в положительную область и тем самым тормозит процесс разряда ионов H_3O^+ , ψ' -эффект превышает над каталитическим действием органических молекул и стимулирование сменяется процессом ингибирования р.в.в.

Литература

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968.
2. Каганович Р.И., Герович В.М. // Электрохимия, 1966. Т.2. С.977.

АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Г.Д.Шилоткач, С.И.Гильманшина, Г.А.Добренчиков

Казанский химико-технологический институт
им. С.М.Кирова

Ранее [1-3] методом измерения дифференциальной емкости электрода изучалась адсорбция бензойной кислоты. В настоящем исследовании использовались два метода: дифференциальной емкости и радиоизотопный [4].

Измерения проводились на грани (III) монокристалла висмута. Емкостные измерения проводились с помощью импедансного моста Р-568 при температуре $22 \pm 0,1^\circ\text{C}$ и частоте 210 Гц. Особое внимание уделялось очистке исследуемых веществ. Очистка бензойной кислоты осуществлялась перекристаллизацией из воды и последующей возгонкой. Бензоат калия очищался двукратной перекристаллизацией из воды.

Радиометрические измерения проводились на модифицированной установке 2154-I-IM "Протока". Потенциал электрода поддерживался при помощи потенциостата П-5827М.

Радиоактивные препараты бензойной кислоты и бензойнокислого калия содержали метку из радиоактивного углерода-14 в кислотной группе.

Первым методом в широкой области потенциалов и интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-3}$ М до $2 \cdot 10^{-2}$ М для бензойной кислоты и от $4 \cdot 10^{-3}$ М до $1,4 \cdot 10^{-1}$ М для бензойнокислого калия были получены кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в растворах 0,05 М сернокислого калия.

Вторым методом в тех же интервалах потенциалов и концентраций, что и в первом методе для бензойной кислоты и в интервале концентраций от $4 \cdot 10^{-3}$ М до $1,4 \cdot 10^{-1}$ М для бензойнокислого калия получены зависимости радиоактивности электрода (I) от потенциала (E).

Исследование адсорбции молекул бензойной кислоты проводилось при различных pH электролита. С целью подавления диссоциации кислоты, являющейся слабым электролитом, измерения осуществлялись в подкисленном серной кислотой водном растворе 0,05 М K_2SO_4 (pH = 3,7). Для сравнения измерения адсорбции были проведены и при pH = 6,7, когда в растворе наряду

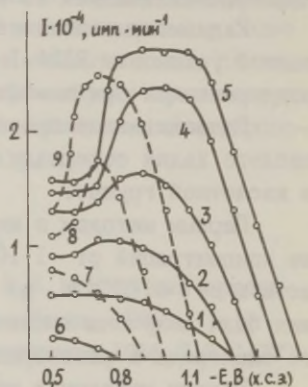
с молекулами кислоты присутствуют бензоат-анионы.

Сопоставление кривых дифференциальной емкости показывает, что общий вид кривых для бензойной кислоты, снятых в растворах при $\text{pH}=3,7$, когда диссоциация молекул кислоты подавлена, и при $\text{pH}=6,7$ ($K_d = 6,5 \cdot 10^{-5}$), имеет много общего. В то же время есть и отличия. Так для концентраций бензойной кислоты $0,02 \text{ M}$ в растворе при $\text{pH}=3,7$ $C_{\min} = 6,6 \text{ мкФ/см}^2$ и величина катодного пика равна $41,0 \text{ мкФ/см}^2$, а при $\text{pH}=6,7$ $C_{\min} = 7,1 \text{ мкФ/см}^2$ и $C_{\max} = 24,8 \text{ мкФ/см}^2$ соответственно.

Кривые дифференциальной емкости для бензоинокислого калия показывают, что адсорбция бензоат-аниона начинается в растворе $0,02 \text{ M}$ при $E = -0,90 \text{ В}$ (х.с.э.) и смещается в анодную область потенциалов, причем наблюдается значительное повышение величины дифференциальной емкости по отношению к фону.

Анализ данных радиоизотопного метода показывает, что I, E -кривые для адсорбции молекул бензойной кислоты и бензоат-аниона имеют несколько необычный вид.

Рис. Кривые зависимости интенсивности счета от потенциала висмутового электрода в подкисленном водном растворе $0,05 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=3,7$) с добавками бензойной кислоты (моль/л): 1 - $1 \cdot 10^{-3}$; 2 - $2 \cdot 10^{-3}$; 3 - $4 \cdot 10^{-3}$; 4 - $1 \cdot 10^{-2}$; 5 - $2 \cdot 10^{-2}$; и в водном растворе $0,05 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=6,7$) с добавками бензоата калия (моль/л): 6 - $4 \cdot 10^{-3}$; 7 - $2 \cdot 10^{-2}$; 8 - $5 \cdot 10^{-2}$; 9 - $1,4 \cdot 10^{-1}$.



При потенциале $E = -0,7 \text{ В}$ в растворах при концентрации бензойной кислоты от $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ до $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ наблюдается уменьшение радиоактивности до определенной величины, которая затем сохраняется, постоянное значение независимо от потенциала электрода. Аналогичная картина наблюдается при потенциале $E = -0,6 \text{ В}$ в растворах с добавкой бензоата калия при концентрациях последнего от $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ до $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ M}$.

Все это указывает на то, что в обоих рассмотренных случаях по мере перехода в область положительных зарядов поверх-

ности наблюдается уменьшение числа адсорбированных молекул и анионов бензойной кислоты. Вероятно это связано с переориентацией адсорбированных молекул и анионов и переходом их к плоской ориентации на электроде, одновременно с большим количеством гидратирующих молекул растворителя.

По радиоизотопным данным рассчитаны /5/ величины максимальной адсорбции бензойной кислоты при вертикальной ориентации молекул $\Gamma_m = 5,9 \cdot 10^{-10}$ моль/см² и горизонтальной ориентации $\Gamma_m = 2,7 \cdot 10^{-10}$ моль/см². Для бензоат-аниона при вертикальной ориентации $\Gamma_m = 5,6 \cdot 10^{-10}$ моль/см², а горизонтальной - $\Gamma_m = 2,4 \cdot 10^{-10}$ моль/см².

Используя эти величины, были получены изотермы адсорбции и по ним рассчитана зависимость аттракционной постоянной от потенциала для адсорбции молекул и бензоат-анионов.

В интервале потенциалов от -0,65 до -1,40 В изменение аттракционной постоянной описывается общей зависимостью $a = a_0 + \beta E$, где $a_0 = -0,20$, $\beta = -2,4$. При смещении потенциала от $E = -0,65$ В в анодную область a не зависит от потенциала и равна -0,20 В.

Проведено сопоставление адсорбционных параметров для молекулярной и ионной формы, полученных обоими методами.

Л и т е р а т у р а

1. Алумаа А.Р., Пальм У.В. // Электрохимия. 1972. Т. 8. С. 1852.
2. Алумаа А.Р., Пальм У.В. // Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та. 1974. Вып. 332. С. 77.
3. Пальм У.В., Дамаскин В.Б. // Электрохимия. 1977. Т. 12. С. 99.
4. Казаринов В.Е. // Электрохимия. 1966. Т. 2. С. 1170.
5. Бебик А.Н., Зайченко Л.П. Деп. № 2475 ВИНТИ. 1983.

СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ХЕМОСОРБЦИИ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ

А.В.Шлепаков, В.Н.Андреев, В.Е.Казаринов

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Цель настоящей работы состояла в определении стехиометрического состава и свойств продуктов адсорбции CO_2 , так называемого $(\text{CO}_2)_{\text{восст}}$. Для выполнения таких исследований нами была использована комплексная методика, объединившая радиоизотопные (адсорбционные) и импульсные электрохимические [1].

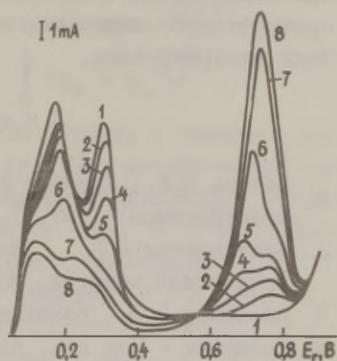
Измерения были выполнены на платинированном платиновом электроде, имеющем фактор шероховатости 430. В качестве фоновое электролита использовали 0,5 М H_2SO_4 . Двуокись углерода получали действием концентрированной серной кислоты на радиоактивный препарат Na_2CO_3 , меченый изотопом C^{14} с удельной радиоактивностью 5,1 мКи/ммоль.

На рис. приведены анодные потенциодинамические кривые окисления $(\text{CO}_2)_{\text{восст}}$, измеренные при различных значениях степени заполнения поверхности (Q'_R) продуктами адсорбции CO_2 , определенной по водороду. Из рис. видно, что при малых величинах Q'_R наблюдается один пик электроокисления $(\text{CO}_2)_{\text{восст}}$ при $E = 0,77$ В. При увеличении значений Q'_R на кривой появляется и второй пик, расположенный при $E = 0,68$ В, причем с ростом Q'_R высота пика увеличивается быстрее, чем первого. Это приводит к тому, что при Q'_R , близких к предельным значениям, кривая вырождается и на ней наблюдается только один пик, максимум которого расположен между максимумами пика I и пика II. Данные рис. позволяют предположить, что продукт адсорбции CO_2 может существовать в двух формах, характеризующихся различной энергией связи с поверхностью и поэтому окисляющихся при потенциалах соответственно 0,77 и 0,68 В.

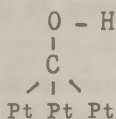
Используя комплексную методику, мы изучили, влияет ли Q'_R на стехиометрический состав продуктов адсорбции CO_2 . Для этого мы определили при различных значениях Q'_R параметры n_{Pt} (число атомов платины, с которых вытесняет водород одна адсорбированная углеродосодержащая частица) и n_e (количество электронов, отдаваемых одной адсорбированной частицей при ее окислении). Оказалось, что при всех значениях Q'_R (от 0,05 до 0,52) значения n_{Pt} и n_e остаются постоянными и близкими

к трем в пределах ошибки эксперимента.

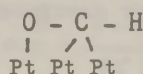
Рис. Анодные потенциодинамические кривые окисления (CO_2)
 $v=20$ мВ/с, $E_{\text{адс}}=0,05$ В, $\tau_{\text{восст}}$
 1- 0, 2- 3, 3- 10, 4- 20, 5- 30,
 6- 60, 7 - 120, 8 - 180 мин.



Описанные выше данные указывают, что при всех O'_{R} стехиометрический состав и свойства продукта адсорбции CO_2 соответствует частице состава $[\text{CON}]$. Наличие двух пиков электроокисления продуктов адсорбции CO_2 можно объяснить различиями в структуре частиц состава $[\text{CON}]$ /2/. Возможны две структуры таких частиц:



или



Согласно литературным данным /3/ хемосорбированная частица стехиометрического состава $[\text{CON}]$ является основным продуктом адсорбции метанола, формальдегида и муравьиной кислоты. При измерении анодных потенциодинамических кривых окисления продуктов хемосорбции метанола, формальдегида и муравьиной кислоты при скорости развертки 20 мВ/с после удаления адсорбата из раствора было установлено, что для трех веществ наблюдается картина, аналогичная данным рис. для адсорбции CO_2 .

Таким образом в настоящей работе удалось обнаружить и изучить новое свойство хемосорбированных частиц стехиометрического состава $[\text{CON}]$. Это свойство состоит в том, что эти частицы адсорбируются на поверхности платины в двух формах, отличающихся потенциалами электроокисления. Соотношение этих двух форм на поверхности определяется только общим количеством хемосорбированного продукта. Показано, что это новое

свойство частиц [СОН] не зависит от природы одноуглеродного органического вещества, из растворов которого эти частицы были адсорбированы.

Л и т е р а т у р а

1. Хазова О.А., Андреев В.Н., Васильев Ю.Б., Казаринов В.Е.// Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1155.
2. Подловченко В.И. Электродные процессы в растворах органических веществ. М.: Изд. МГУ, 1985. С. 101
3. Дамаскин В.В., Казаринов В.Е. Двойной слой и электродная кинетика / Под ред. Казаринова В.Е. М.: Наука, 1981. С. 89.

ОБ ЭФФЕКТИВНЫХ РАЗМЕРАХ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

А.Б.Эршлер

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР

Известные нам теории адсорбции на электродах пренебрегают изменениями эффективных размеров молекул при изменении состава поверхностного слоя и электрического поля. Соответственно, энтропию поверхности находят путем подсчета числа размещений молекул на поверхности. Собственную энтропию молекулы считают не зависящей от ее окружения и электрического поля. Термодинамический анализ экспериментальных зависимостей поверхностного натяжения от давления и температуры показывает, что выход молекул на поверхность и изменения напряженности электрического поля на границе раздела приводят к изменениям молекулярного объема в пределах 10%, а молярная энтропия возрастает на $(1-3)R$ (в расчете на монослойную адсорбцию). Вклад числа размещений в энтропию имеет порядок 0,5R и, по-видимому, основной энтропийный эффект связан с изменениями межмолекулярных расстояний. Тогда параметры молекулярных взаимодействий, например, константа а уравнения Фрумкина, зависят от состава и поля вследствие изменения межмолекулярных расстояний. Поскольку эти расстояния зависят от температуры, в выражение для энтропии попадает член, пропорциональный производной Ta по температуре.

Поверхностное натяжение на границе двух жидкостей выражается через разность тангенциального и нормального компонентов тензора давления в поверхностном слое /1/

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} (p_N - p_t) dz \approx \int_0^L (p_N - p_t) dz, \quad (1)$$

где расстояние z отсчитывается по нормали к границе раздела, L - толщина поверхностного слоя. При механическом равновесии нормальный компонент давления тождественно равен внешнему давлению p и не зависит от поля. По (1), обычно тангенциальный компонент меньше нуля и превосходит p по абсолютной величине. Тангенциальный компонент складывается из величины, противоположной по знаку соответствующему компоненту тензора механических напряжений в веществе T_t и максвелловского давления

$$p_t = -T_t + E^2/8\pi; \quad E \approx (\varphi - \varphi_0)/L, \quad (2)$$

где E - напряженность поля в двойном электрическом слое, φ_0 - потенциал, при котором $E = 0$. Диффузностью двойного слоя пренебрегаем. Итак

$$\sigma = \int_0^L (p + T_t - E^2/8\pi) dz, \\ L \cdot \left(\frac{\partial(-T_t)}{\partial\varphi} \right)_\mu \equiv - \int_0^L \left(\frac{\partial T_t}{\partial\varphi} \right)_\mu \cdot dz \approx q + \frac{\varphi - \varphi_0}{4\pi L}, \quad (3)$$

где чертой сверху отмечено среднее по слою значение. Следовательно, тангенциальный компонент механического давления при не слишком малых зарядах электрода должен увеличиваться с ростом абсолютной величины заряда. Из последовательного решения /2/ вытекает, что увеличение заряда приводит к сжатию поверхностного слоя и по нормали к поверхности. Вопрос о величине возникающих изменений плотности (деформаций) сложен, поскольку речь идет о неоднородной области. Металл, по видимому, должен расширяться в поле, по крайней мере при отрицательных зарядах поверхности /3/. Для диэлектрической прослойки на границе мы используем закон Гука. В результате с учетом формулы (3) получается, что объем переходного слоя должен иметь экстремальное значение при некотором значении заряда электрода. На опыте объем пограничного слоя ртуть/водный раствор возрастает при изменении заряда от крайних положительных значений до примерно -10 мкКл/см^2 , а далее меняется слабо /4/. Мы полагаем, что изменения объема диэлектрической прослойки на границе описывает кривая с четким

максимумом, а экспериментальная кривая приобретает иную форму за счет изменений объема электронного облака. На экспериментальных зависимостях избыточной энтропии той же границы от заряда имеется такой четкий максимум около $-5 \text{ мкКл/см}^2/4/$, что, по нашему мнению, лучше передает влияние заряда на объем диэлектрической прослойки. Заметим, что по существующим оценкам /3, 5/ изменения объема электронного облака при заряджении электрода – величина того же порядка, что и экспериментально наблюдаемые изменения толщины переходного слоя в целом.

С нашей точки зрения, положительные значения константы а уравнения Фрумкина если не всегда, то в ряде случаев являются результатом уменьшения межмолекулярных расстояний при замене воды на поверхности органическим веществом. Зависимость а от потенциала – результат влияния поля на эти расстояния. Влияние структуры адсорбционного слоя на межмолекулярные расстояния должно существенно проявиться в области фазового перехода в адсорбционном слое и, возможно, часть энтропии перехода связана с этим эффектом. Изотерма Ленгмюра может описывать экспериментальные данные лишь из-за случайной компенсации различных факторов в некотором интервале значений экспериментальных параметров.

Подчеркнем еще раз, что конфигурационная, точнее, перестановочная энтропия в несколько раз меньше, чем измеряемая на опыте величина избыточной энтропии поверхности; это устойчивое расхождение вряд ли обусловлено несовершенством методов подсчета числа перестановок.

Л и т е р а т у р а

1. Роулинсон Дж., Уиндом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
2. Hurwitz H.D., D Alkaine C.D. // J. Electroanalyt. Chem. 1973. V. 42. P. 75.
3. Kornyshev A.A., Urbakh M.I. // J. Electroanalyt. Chem. 1987. V. 235. P. 11.
4. Hills G. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 3591.
5. Подгаецкий Э.М., Урбах М.И. // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 61

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ,
НАЛОЖЕННОГО НА ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ-РАСТВОР, НА
ТОРМОЖЕНИЕ РАЗРЯДА И АДСОРБЦИЮ ВОДОРОДА МЕТАЛЛОМ
КАТОДА N-СОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

Л.К.Ягунова, С.М.Белоглазов

Калининградский государственный университет

В настоящей работе изучалось влияние высокочастотного магнитного поля на процесс выделения водорода и его абсорбцию сталью У8А при ее катодной поляризации, коррозию, а также ингибирующее коррозию и наводороживание действие органических соединений в кислой среде. Использование нами токов ВЧ ($f = 0,1 \div 250$ МГц) связано с проявлением при этих частотах "скин"-эффекта. Как известно, с увеличением частоты переменный ток распределяется по поперечному сечению металлического проводника неравномерно по глубине, концентрируясь в его приповерхностных слоях, так что при ультравысоких частотах проводимость осуществляется тонким (порядка десятков микрон) приповерхностным слоем проводника. Нам представляется целесообразным использование "скин"-эффекта, поскольку, как известно, процессы повреждаемости металлов начинаются именно с поверхностных слоев, а водород, абсорбируемый металлом при электрохимических процессах, также распределяется по сечению металла неравномерно, концентрируясь в приповерхностных слоях.

Исследование влияния токов ВЧ на поляризацию стальных образцов показало, что характер зависимости потенциал-время остается таким же, как в отсутствие тока ВЧ. Однако под действием токов ВЧ E, τ -кривые смещаются в область положительных значений потенциала. Как показали результаты исследований, при наложении высокочастотного поля уменьшается перенапряжение выделения водорода на стали У8А в кислой среде. Причем, с увеличением частоты от 0,1 до 250 МГц происходит дальнейшее его понижение.

Исходя из этих результатов следовало бы ожидать увеличения количества адатомов водорода на поверхности металла и увеличения его содержания в металле. Однако из таблицы следует, что при наложении высокочастотного поля количество абсорбированного сталью водорода уменьшается. Нами предло-

Таблица

Защитный эффект СЧА при наводороживании (z_1)
и коррозии (z_2) стали У8А в кислой среде

| Ингибитор | Без тока ВЧ | | | Наложение тока ВЧ, $i=0,1$ МГц | | |
|---|-------------|-----------------|-----------|-----------------------------------|-----------------|-----------|
| | $z_1, \%$ | К. 10^{-2} | $z_2, \%$ | $z_1, \%$ | К. 10^{-2} | $z_2, \%$ |
| Без ингибитора | - | 54 | - | 35 | 46 | 15 |
| $[C_9H_7N-C_2H_4Br]^+Br^-$ | 6 | 33 | 39 | 40 | 29 | 46 |
| $[C_9H_7N-C_2H_4-NC_9H_7]^{++}2Br^-$ | 51 | 25 | 54 | 84 | 21 | 61 |
| $[C_6H_5-CH_2-N-(C_4H_9)_3]^+Cl^-$ | 15 | 29 | 46 | 42 | 21 | 61 |
| $[C_6H_5-CH_2-N-(C_2H_4OH)_3]^+Cl^-$ | 22 | 33 | 39 | 44 | 24 | 56 |
| $[CH_3-C_6H_5-SO_2-N-(C_2H_4OH)_3]^+Cl^-$ | 29 | 21 | 61 | 55 | 8 | 85 |
| $[C_6H_5-CH_2-N-(C_2H_5)_3]^+Cl^-$ | 18 | 29 | 46 | 42 | 21 | 61 |
| $[NO_2-C_6H_5-SO_2-N-(C_2H_4OH)_3]^+Cl^-$ | 24 | 42 | 22 | 53 | 33 | 39 |
| $[C_4H_9-C_6H_4-SO_2-N-C_6H_5]^+Cl^-$ | 35 | 50 | 7 | 67 | 46 | 15 |
| $[Cl-C_6H_4-SO_2-N-C_9H_7]^+Cl^-$ | 18 | 42 | 22 | 49 | 29 | 46 |

жено объяснение наблюдаемого явления.

Для исследования кинетики сопряженных реакций, протекающих при коррозии, а также выяснения влияния солей четвертичного аммония (СЧА) на эти процессы снимались катодные и анодные поляризационные кривые. Из полученных результатов следует, что СЧА затрудняет как катодный, так и анодный процессы, то есть действуют, как ингибиторы смешанного действия.

СЧА – катионоактивные добавки, и их взаимодействие с поверхностью металла должно быть обусловлено преимущественно физической адсорбцией, определяющейся электростатическим притяжением. Однако, как видно из таблицы, эти соединения проявляют различный ингибирующий эффект в зависимости от их молекулярной структуры, т.е. для них характерна и специфическая адсорбция.

Как следует из таблицы, при наложении высокочастотного электромагнитного поля наблюдается увеличение ингибирующего действия исследованных СЧА как при наводороживании стали У8А, так и при ее коррозии в кислой среде, что видимо связано с влиянием высокочастотного электромагнитного поля на строение двойного электрического слоя, условия адсорбции органических соединений на стали, а, следовательно, и кинетику электродных реакций.

ВЛИЯНИЕ pH И СОСТАВА РАСТВОРА НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНЫ, РОДИЯ, ИРИДИЯ В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПРИ ВЫСОКИХ ПОТЕНЦИАЛАХ

А.А.Яковлева, Е.А.Наживин, И.Д.Кувинова,
И.Г.Шамрицкая

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Селективность и кинетика процессов окислительного синтеза определяется как химической индивидуальностью материала анода, так и составом и свойствами раствора электролита: природой и состоянием анионов и катионов, pH раствора, наличием добавок. Ранее нами на примере платины, родия, иридия и их сплавов в процессе электролиза растворов сульфата аммония были установлены четкие корреляции между селективной направленностью и кинетикой процесса, с одной стороны, и прочностью связи хемосорбированных сульфатных частиц, с другой. Было показано, что высокой селективности образования персульфата на платине (80-90%) и низкой на родии и иридии (10%) соответствует относительно слабая связь хемосорбированных сульфатных частиц с поверхностью окисленной платины и достаточно прочная - на родии и иридии. Такая разница объяснялась различием химической природы металлов и особенностями их электронного строения.

Для выяснения более общего характера этих закономерностей, в данной работе состояние поверхности и адсорбционные свойства этих металлов изучены в других процессах окислительного синтеза при высоких потенциалах - в растворах карбонатов, боратов, хлоратов, а также сульфатов при различных pH раствора. Применяли методы импеданса, радиоактивных индикаторов, импульсной катодной потенциодинамики.

Установлено, что селективность процессов образования перкарбонатов и перхлоратов, в отличие от персульфатов, не имеет для этих металлов столь сильных различий. Так, выход по току перкарбонатов в 3 М растворе составляет 90% для платины, 70% и 65% для родия и иридия. Также высоки и отличаются всего на 10-20% выхода по току перхлоратов.

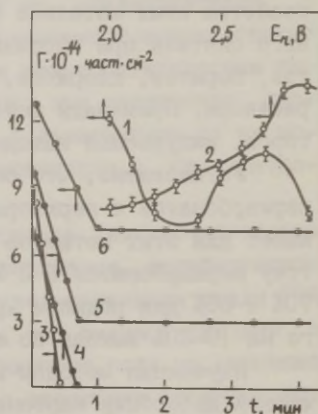
Изученная методом меченых атомов скорость электрохимической десорбции карбонатных частиц, являющаяся мерой проч-

ности их связи с окисленной поверхностью, подтвердила выявленную ранее закономерность: на всех трех металлах адсорбированные карбонатные частицы имеют очень слабую связь с поверхностью – в течение 1–2 с происходит их практически полный электрохимический обмен. В этом случае только импульсные режимы десорбции за времена порядка $10^{-2} + 10^{-1}$ с позволили почувствовать разницу между металлами и расположить их в ряд: платина, родий, иридий, соответствующий ряду их селективности.

В хорошем качественном соответствии с изложенными выше выводами находятся и результаты по исследованию аналогичных закономерностей на платине в зависимости от pH раствора электролита. Найдено, что в 3 М растворе сульфата аммония с ростом pH выше 9 резко падает выход по току и скорость образования персульфата (выход по току при pH=11 равен всего 10%). Изменяется в щелочных растворах и характер кривой зависимости адсорбции сульфатных частиц от потенциала по сравнению с кислыми растворами – исчезает резкая полиэкстремальность, возрастает количество адсорбированных частиц. Особенно существенные отличия проявляются в скорости обмена: с ростом pH резко возрастает доля прочносвязанных частиц, не принимающих участия в обмене (при pH=11 до 50%). Такая же картина наблюдается и с ростом потенциала при pH выше 9 (рис.).

В процессе синтеза перхлората натрия в концентрированных хлоратных растворах селективность родия и иридия несколько ниже, чем на платине (70% и 90%, по сравнению с 95% для платины). Однако, это различие намного меньше, чем для исследованных ранее сульфатных систем /1/. При уменьшении кон-

Рис. Зависимость адсорбции от потенциала платины в 3 М сульфате аммония при pH 2,5 (1) и 11 (2), и электрохимическая десорбция: 3 – pH= 2,5, E = 2,8 В; 4 – pH= 11, E = 2,2 В; 5 – pH= 11, E = 2,5 В; 6 – pH= 11, E = 2,8 В.



центрации хлората в растворе от 100 до 5-10 г/л выход по току на платине снижается до 25%, на родии и иридии - до 10-15%. Представляло интерес изучить состав и свойства анодносформированных оксидных покрытий в этих условиях.

Методом импульсной катодной потенциодинамики было установлено, что в хлоратных растворах на поверхности платины образуются 2 формы поверхностных оксидов, в случае родия и иридия - 3. С повышением потенциала окисления происходит упрочнение оксидных пленок.

Особенно интересен тот факт, что на всех трех металлах в хлоратном электролите при потенциале выше 2,0 В проявляется различие между потенциодинамическими кривыми, снятыми при очень малых и больших (10^{-5} с и более 1 с) временах выдержки электрода при промежуточном потенциале 1,4 В перед наложением катодного импульса. Это свидетельствует о том, что в области разряда хлорат-анионов на поверхности платины, родия, иридия присутствует лабильный кислород. Ранее аналогичные формы кислорода были зафиксированы в сульфатных растворах только для платины. На родии и иридии, резко отличающихся по селективности, такой кислород отсутствовал. С уменьшением концентрации хлората в растворе количество "лабильного" кислорода значительно уменьшается (примерно в 2 раза). Комплекс данных позволяет предположить, что эти лабильные кислородсодержащие частицы являются непосредственными участниками протекающих на электродах процессов окисления хлорат-анионов. Изменение адсорбционных свойств окисленной поверхности родия и иридия в хлоратном электролите, по сравнению с сульфатным, и приближение их к платине, является, по-видимому, причиной сближения селективности процесса на этих металлах.

Л и т е р а т у р а

И. Яковлева А.А., Кувинова И.Л., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 723.

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

| | | | |
|--------------------|---------|------------------|---------|
| Авруцкая И.А. | 3 | Брайнина Х.З. | 268 |
| Агладзе Т.Р. | 6,327 | Брамин В.А. | 356 |
| Аксиментьева Е.И. | 271 | Братов А.В. | 72 |
| Алтухов В.К. | 9 | Бродский А.М. | 58 |
| Алумаа А.Р. | 10,307 | Булат Т.П. | 61 |
| Альбертинский Г.Л. | 33 | <u>Бунэ Н.Я.</u> | 415 |
| Альтенталлер Л.И. | 412 | Буренков И.И. | 64 |
| Ананиашвили Н.Ш. | 238 | Буркальцева Л.А. | 206 |
| Андреев В.Н. | 13,432 | Бурыкина В.С. | 264 |
| Антропов Л.И. | 16 | | |
| Арзуманянц Э.А. | 18 | Вакарова И.С. | 61 |
| Арольд Я.И. | 21,362 | Варес П.М. | 362 |
| Артемьянов А.П. | 24 | Васильев Ю.Б. | 113 |
| Архипова Т.А. | 3 | Введенский А.В. | 66 |
| Афанасьев Б.Н. | 27,30 | Величко Г.И. | 93 |
| Ашеулова И.И. | 33 | Вигдорович В.И. | 69 |
| | | Витанов Т. | 299 |
| Багопкая И.А. | 36 | Власов Ю.Г. | 72 |
| Багрий В.А. | 39 | Волошин В.Ф. | 75 |
| Баклыков С.П. | 41 | Вольфович Ю.М. | 77 |
| Балмасов А.В. | 241 | Воробьева С.А. | 387,390 |
| Баранов А.П. | 44 | Воронцов П.С. | 80 |
| Батраков В.В. | 104 | Воронцова Л.М. | 149 |
| Бахтияров Н.Г. | 283 | Воротынцев М.А. | 83,86 |
| Бек Р.Ю. | 137,345 | Вяэртнуу М.Г. | 89,307 |
| Бекасова И.Г. | 392 | | |
| Белик В.В. | 209 | Галдыцкая Т.Г. | 91 |
| Белоглазов С.М. | 437 | Галкин А.Л. | 370 |
| Белодед А.А. | 204 | Гамер П.У. | 279 |
| Беляева М.Е. | 47 | Гевод В.С. | 201 |
| Беляков В.Н. | 97 | Герасименко М.А. | 16 |
| Бендерский В.А. | 50,93 | Герасимов Р.А. | 169 |
| Бердугина В.П. | 175 | Герович В.М. | 93 |
| Бессарабова И.М. | 53 | Гершензон Д.Ш. | 95 |
| Блувштейн А.С. | 257 | Гильманшина С.И. | 429 |
| Богдановская В.А. | 55 | Гимашева И.М. | 313 |
| Бойцов В.Г. | 36 | Гинзбург Г.И. | 352 |
| Ботухова Г.Н. | 387,390 | Глушенко В.Ю. | 24,420 |
| Бочаров А.Д. | 241 | Головин В.А. | 145 |

| | | | |
|-----------------------------------|-----|--------------------------|---------------|
| Головки Д.А. | 294 | Иванов В.Д. | 142 |
| Гольдин А.И. | 221 | Иванов С.Н. | 86 |
| Горичев И.Г. | 104 | Ивановская Л.Н. | 139 |
| Городынский А.В. 97, 99, 103, 204 | | Изотова В.В. | 370 |
| Гохштейн А.Я. | 107 | Икрянникова Г.И. | 145 |
| Григорьев Е.И. | 80 | Ильин И.Е. | 175 |
| Григорьева Л.К. | 110 | Истомин А.А. | 66 |
| Гринберг В.А. | 113 | | |
| Гуревич Д.Я. | 18 | Казаринов В.Е. | 36, 47 |
| Гусева Л.Т. | 279 | | 394, 403, 432 |
| | | Казаринов И.А. | 44 |
| Дайхин Л.И. | 58 | Каздобин К.А. | 97 |
| Дамаскин Б.Б. 93, 115, 118, 296 | | Калмыкова С.Б. | 161 |
| Данилов Ф.И. | 121 | Капитонов А.Г. | 147 |
| Джавахидзе Т.Г. | 123 | Капранов В.Н. | 91 |
| Джанибахчиева Л.Э. | 6 | Капустин Ю.И. | 172 |
| Джапаридзе Дж.И. | 125 | Карасевский А.И. 99, 103 | |
| Джапаридзе Л.Н. | 400 | Каргин Ю.М. | 149, 232 |
| Джапаридзе Ш.С. | 397 | Карельсон М.М. | 307 |
| Джулай И.М. | 128 | Каримов А.Н. | 151 |
| Добреньков Г.А. | 429 | Касаткин Э.В. | 153, 329 |
| Доброхотов В.Б. | 192 | | 418 |
| Доброхотова-Стерлина М.Е. | 115 | Кварацхелия Г.Р. | 156 |
| Дяткина С.Л. | 118 | Кварацхелия Р.К. | 156 |
| | | Квашнин Ю.А. | 161 |
| Евтушенко Н.Е. | 204 | Кейс Х.Э. | 332 |
| Елкин В.В. | 77 | Ким Э.Б. | 159 |
| Емец В.В. | 36 | Киселев Е.Ю. | 175 |
| Ермушев А.В. | 131 | Кичеев А.Г. | 161 |
| | | Кичигин В.И. | 163 |
| Ждан П.А. | 329 | Ковтун В.Н. | 166 |
| Жданов С.И. | 134 | Кодинцев И.М. | 172 |
| Жуйков В.В. | 232 | Козинцев О.Г. | 255 |
| Журавлев А.Н. | 3 | Козлов В.А. | 169 |
| Жучков А.Н. | 13 | Кокарев Г.А. | 172 |
| | | Колесников В.А. | 172 |
| Зайцев В.А. | 136 | Колотыркин Я.М. | 6, 33 |
| Захаров В.А. | 53 | | 128 |
| Зелинский А.Г. | 137 | Колядко Е.А. | 324 |
| Зерина Т.А. | 139 | Кондриков Н.Б. | 175 |
| | | Коноваленко Л.Д. | 178 |
| | | Коньков С.А. | 104 |

| | | | |
|------------------------|----------|-------------------|--------------------|
| Копистко О.А. | 180 | Допкарев Ю.М. | 166 |
| Коровин Н.В. | 183 | Дуст К.К. | 245, 249 |
| Корнышев А.А. | 123, 159 | Дуст Э.И. | 198, 245, 249, 299 |
| Корчинский Г.А. | 184 | Львов А.Л. | 285 |
| Коршин Г.В. | 187, 190 | Львова Л.А. | 44 |
| Коршунов В.Н. | 192 | | |
| Кравцов В.И. | 195 | Мазалевская Л.А. | 75 |
| Кравченко С.Н. | 61 | Мазин В.М. | 77 |
| Крещипина Л.Т. | 110 | Майорова Е.Н. | 24 |
| Кривенко А.Г. | 50 | Майрановский С.Г. | 253 |
| Круузизияги А.Л. | 198 | Макаров В.А. | 255 |
| Ксенжек О.С. | 201, 423 | Макарова Л.Л. | 343 |
| Кублановский В.С. | 204 | Максимук Н.И. | 288 |
| Кувинова И.Л. | 439 | Максута И.М. | 423 |
| Кудрявцева З.И. | 206 | Малинаускас А.А. | 291 |
| Кудряшов И.В. | 209 | Мальцева Н.Д. | 255 |
| Кузнецов А.А. | 212 | Мамбетказиев Е.А. | 134, 151 |
| Кузнецов Ан.М. | 187, 215 | Манапова Л.З. | 149 |
| Кузовлева К.Т. | 27 | Мансуров Г.Н. | 257 |
| Кулаковская С.И. | 217 | Маршаков А.И. | 259 |
| Кулов В.Е. | 219 | Маршаков И.К. | 66 |
| Куминов Е.М. | 221 | Маслий А.И. | 261 |
| Кутнаева Н.Н. | 44 | Матюшов Д.В. | 99 |
| Кучеров С.С. | 3 | Махатадзе Ш.М. | 400 |
| Кучма И.В. | 175 | Мачавариани Т.Ш. | 156 |
| Кыбраева Н.С. | 266 | Маширин А.А. | 365 |
| | | Медведев А.Ж. | 261 |
| Лазарева Л.П. | 24 | Мельниченко И.А. | 264 |
| Лазоренко-Маневич Р.М. | 128 | Мендалиева Д.К. | 266 |
| | 224 | Микулина О.Э. | 382 |
| Ларин В.И. | 227 | Минухина Л.М. | 75 |
| Ларионов О.В. | 229 | Миркин М.В. | 268 |
| Латыпова В.З. | 232 | Миркинд Л.А. | 33, 271 |
| Левадный В.Г. | 123 | Мирчи А.А. | 139 |
| Левичев А.Н. | 235 | Михайлова А.М. | 273 |
| Лежава Т.И. | 238 | Михайловский Ю.Н. | 259 |
| Лепик М.М. | 334 | Молдау М.Э. | 249 |
| Лилин С.А. | 241 | Молодов В.А. | 276 |
| Лисовский А.П. | 259 | Моргун Н.П. | 24 |
| Лоодмаа В.Р. | 243 | Морейнс Ю.Р. | 41 |
| Лоцушанская А.И. | 91 | Мулдагалиева И.Х. | 151 |
| Лосев В.В. | 415 | Мурашевич Е.В. | 283 |

| | | | |
|-------------------|--------------------|----------------------|---------------|
| Мурзина Т.В. | 131 | Подловченко Б.И. | 324 |
| Мусарова В.Ф. | 178 | Подобаев А.Н. | 327 |
| Мухаметшина Р.М. | 279 | Поливанцев С.В. | 227 |
| | | Попов А. | 299 |
| Нагаев Э.Л. | 110 | Потапова Г.Ф. | 329 |
| Наживин Е.А. | 439 | Потоцкая В.В. | 204 |
| Назаров А.П. | 259 | Прукс А.А. | 332 |
| Назмутдинов Р.Р. | 215 | Пташник Г.А. | 147 |
| Наумов В.И. | 370 | Пуллерито Р.Я. | 249 |
| Наурызбаев М.К. | 266 | Пшеничников А.Г. | 139, 206, 412 |
| Небурчилова Е.Б. | 153 | Пярсияги П.В. | 89 |
| Ней Л.И. | 281 | | |
| Некрасов Л.Н. | 115 | Рауд Т.А. | 334, 337 |
| Некрасова Н.А. | 10 | Рахимжанов П. | 53 |
| Некрасова Н.В. | 347 | Резник М.Ф. | 340 |
| Нестеренко А.Ф. | 283 | Решетников С.М. | 343 |
| Никифорова Т.Г. | 142 | Рогожников Н.А. | 345 |
| Нилов А.П. | 268 | Родионов В.Н. | 273 |
| Нимон Е.С. | 285 | Ротенберг З.А. | 347 |
| Новикова Е.М. | 97 | Румянцев Е.М. | 241 |
| Новосельский И.М. | 288 | | |
| Носков А.В. | 241 | Савельева О.Н. | 183 |
| Няура Г.А. | 291 | Сайфуллин А.Р. | 187 |
| | | Салве М.А. | 296 |
| Образцов В.Б. | 294 | Салем Р.Р. | 350 |
| Олейников С.Л. | 16 | Салихджанова Р.М.-Ф. | 352 |
| | | Сафонова В.А. | 353 |
| Пальм У.В. | 10, 89, 245, 249 | Сафонова Т.Я. | 315 |
| | 296, 299, 307, 334 | Свиридова Л.Н. | 192 |
| Папанова И.И. | 409 | Севастьянов Э.С. | 367 |
| Панасенко С.А. | 121 | Сечин Л.Г. | 264 |
| Панкратова И.А. | 118 | Сибирев А.Л. | 271 |
| Панов Э.В. | 103 | Сигалаев С.К. | 131, 394 |
| Партенский М.Б. | 159 | Сильк Т.Х. | 334, 337 |
| Парфенов Ю.А. | 294 | Симбирцева Г.В. | 50 |
| Паст У.Э. | 10, 307 | Скарзов И.П. | 329 |
| Паутов В.Н. | 310 | Скобочкина Ю.П. | 30 |
| Певнева А.В. | 313 | Скопенко В.С. | 75 |
| Петрий О.А. | 315, 318 | Скундин А.М. | 113 |
| Петухов А.А. | 190 | Смирнова Н.В. | 318 |
| Плетнев М.А. | 343 | Соколова Л.А. | 128, 224 |
| Подгорная М.И. | 321 | Сосси Л.Х. | 95 |

| | | | |
|------------------|---------------|-------------------|----------|
| Спицын М.А. | 13 | Цагарели Г.А. | 400 |
| Стась И.Е. | 356 | Цвентарный Е.Г. | 142 |
| Стенина Е.В. | 321, 359 | Цирлина Г.А. | 403 |
| Стрижко А.С. | 423 | Цыганкова Л.Е. | 406 |
| Строде Д.А. | 93 | | |
| Сырчина Н.В. | 257 | Чагелишвили В.А. | 397 |
| | | Чемоданов А.Н. | 33, 128 |
| Тазагулова И.П. | 183 | Черепкова И.А. | 27 |
| Тамм Л.В. | 362 | Черненко В.И. | 409 |
| Тамм Ю.К. | 21, 362 | Чернышов С.Ф. | 412 |
| Тарантов Ю.А. | 72 | Чижик С.П. | 110 |
| Тенно Т.Т. | 281, 365 | Чубарова В.К. | 367 |
| Тер-Акопян М.Н. | 367 | Чуваева Л.Е. | 415 |
| Ткаченко Г.В. | 283 | Чуриков А.В. | 285 |
| Трахтенберг Л.И. | 80 | | |
| Тусеева Е.К. | 113 | Шабанова И.Н. | 343 |
| Тюйр А.А. | 243 | Шалагинов В.В. | 418 |
| Тюрин Ю.М. | 370 | Шамаев С.Н. | 217 |
| | | Шамрицкая И.Г. | 439 |
| Удовенко Ю.Э. | 409 | Шапник М.С. | 187, 215 |
| Удрис Е.Я. | 183 | Шаповал Г.С. | 39, 382 |
| Укше А.Е. | 373 | Шаталов В.Г. | 9 |
| Укше Е.А. | 376 | Шевелева И.В. | 420 |
| Урбах М.И. | 379 | Шевляков И.А. | 294 |
| | | Шейнкман А.К. | 75 |
| Фадеева А.В. | 166 | Шембель Е.М. | 423 |
| Фастовец В.В. | 283 | Шепелин В.А. | 128 |
| Фатеев Ю.Ф. | 382 | Шерстобитова И.Н. | 426 |
| Федоров Ю.В. | 385 | Шилоткач Г.Д. | 429 |
| Федорович Н.В. | 321, 387, 390 | Шлепаков А.В. | 432 |
| Фунтиков А.М. | 392, 394, 403 | Щуб Д.М. | 340, 418 |
| | | | |
| Хабалов В.В. | 24 | Эришлер А.Б. | 434 |
| Ханова Л.А. | 276 | | |
| Харина И.Л. | 273 | Юриадо Э.К. | 89 |
| Харкац Ю.И. | 18 | Юртаева Е.В. | 169 |
| Хидиров Ш.Ш. | 315 | | |
| Хирх-Ялан И.Ф. | 16 | Ягунова Л.К. | 437 |
| Хохашвили М.О. | 397 | Яковлева А.А. | 439 |
| Хохряков Ю.Б. | 3 | Яковлева О.Г. | 232 |
| Хуцишвили Э.А. | 125 | Янчук Б.Н. | 219 |
| | | Яцок Л.А. | 16 |

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| И.А.АВРУЦКАЯ, Т.А.АРХИПОВА, С.С.КУЧЕРОВ, Ю.Б.ХОХРЯКОВ, А.Н.ЖУРАВЛЕВ. Использование вольтамперометрии на стеклоуглероде для электросинтеза органических соединений | 3 |
| Т.Р.АГЛАДЗЕ, Л.Э.ДЖАНИБАХЧИЕВА, Я.М.КОЛОТЫРКИН. Кинетика реакции разряда-ионизации никеля на свежообразованной поверхности никелевого электрода. | 6 |
| В.А.АЛТУХОВ, В.Г.ПАТАЛОВ. Устройство и метод для исследования границы металл/раствор при переходе в пассивное состояние. | 9 |
| А.Р.АЛУМАА, У.Э.ПАСТ, Н.А.НЕКРАСОВА, У.В.ПАЛЫМ. Перенос заряда при адсорбции ароматических соединений на границе раздела висмут/раствор. | 10 |
| В.Н.АНДРЕЕВ, А.Н.ЖУЧКОВ, М.А.СПИЦЫН. Электрокатализ адатомами олова и таллия процесса электроокисления муравьиной кислоты на платинированной платине. | 13 |
| Л.И.АНТРОПОВ, М.А.ГЕРАСИМЕНКО, С.Л.ОЛЕЙНИКОВ, И.Ф.ХИРХЯЛАН, Л.А.ЯЦК. Применение метода мгновенного контакта к исследованию границы раздела металл/неводный раствор электролита | 16 |
| Э.А.АРЗУМАНЯНЦ, Ю.Я.ГУРЕВИЧ, Ю.И.ХАРКАЦ. Особенности строения диффузного двойного слоя, обусловленные эффектом ионной поляризуемости | 18 |
| Я.И.АРОЛЬД, Ю.К.ТАММ. Закономерности катодного выделения водорода на низкоиндексных гранях монокристаллического никеля | 21 |
| А.П.АРТЕМЬЯНОВ, В.В.ХАБАЛОВ, Л.П.ЛАЗАРЕВА, Н.П.МОРТУН, В.Ю.ГЛУЩЕНКО. Сорбция органических веществ на электродах из углеродных материалов. | 24 |
| Б.Н.АФАНАСЬЕВ, Е.Н.МАЙОРОВА, К.Т.КУЗОВЛЕВА, И.А.ЧЕРЕПКОВА. Адсорбция органических поверхностно-активных веществ на железном и висмутовом поликристаллических электродах и ее влияние на кинетику электровосстановления ионов H_3O^+ | 27 |
| Б.Н.АФАНАСЬЕВ, Ю.П.СКОБОЧКИНА. Вывод и анализ уравнений для описания кинетики электрохимических реакций в водно-органических растворах | 30 |

| | |
|---|----|
| И.И.АЩЕУЛОВА, Л.А.МИРКИНД, А.Н.ЧЕМОДАНОВ, Г.Л.АЛЬБЕРТИНСКИЙ, Я.М.КОЛОТЫРКИН. Особенности коррозионно-электрохимического поведения платинового анода в присутствии органического адсорбата. | 33 |
| И.А.БАГОЦКАЯ, В.В.ЕМЕЦ, В.Г.БОЙЦОВ, В.Е.КАЗАРИНОВ. Влияние природы металла на адсорбцию анионов галогенидов из различных растворителей | 36 |
| В.А.БАТРИЙ, Г.С.ШАПОВАЛ. Адсорбция фталевой кислоты на стали и стеклоуглероде | 39 |
| С.П.БАКЛЫКОВ, Ю.Р.МОРЕЙНС. Влияние потенциала поверхности на электропроводность и термораспад азида серебра. | 41 |
| А.П.БАРАНОВ, Н.Н.КУТНАЕВА, Л.А.ЛЬВОВА, И.А.КАЗАРИНОВ. Изучение адсорбции и электрохимических превращений кобальта (II) на кадмиевом электроде в щелочных растворах. | 44 |
| М.Е.БЕЛЯЕВА, В.Е.КАЗАРИНОВ. Исследование адсорбции паров воды на поликристаллическом серебре. | 47 |
| В.А.БЕНДЕРСКИЙ, А.Г.КРИВЕНКО, Г.В.СИМБИРЦЕВА. Образование карбанионов, бирадикалов и производных карбена при электрохимическом восстановлении простых органических радикалов | 50 |
| И.М.БЕССАРАБОВА, В.А.ЗАХАРОВ, П.РАХИМЖАНОВ. Изучение кинетики анодного окисления 2,3-димеркаптопропанола на твердых электродах | 53 |
| В.А.БОГДАНОВСКАЯ. Адсорбция глобулярных белков на твердых электродах | 55 |
| А.М.БРОДСКИЙ, Л.И.ДАЙХИН. Систематика фазовых переходов в двойном слое | 58 |
| Т.П.БУЛАТ, С.Н.КРАВЧЕНКО, И.С.ВАКАРОВА. Исследование электрохимических процессов на поверхности полупроводника в водном электролите с добавками аминокислот | 61 |
| И.И.БУРЕНКОВ. Автоматизированное рабочее место для электрохимических исследований | 64 |
| А.В.ВВЕДЕНСКИЙ, А.А.ИСТОМИН, И.К.МАРШАКОВ. Кинетические особенности начального этапа селективного окисления серебра из Ag, Au-сплавов, обусловленные адсорбцией Ag^+ при недонапряжении | 66 |
| В.И. ВИГДОРОВИЧ. Влияние энергии адсорбции растворителя и ингибирующих добавок на кинетику и механизм ионизации стали. | 69 |

| | |
|--|-----|
| Ю.Г.ВЛАСОВ, А.В.БРАТОВ, Ю.А.ТАРАНТОВ. Применение ионо- селективных полевых транзисторов (ИСПТ) для изу- чения электрохимических свойств границы раздела диэлектрик/раствор электролита. | 72 |
| В.Ф.ВОЛОШИН, В.С.СКОПЕНКО, Л.А.МАЗАЛЕВСКАЯ, Л.М.МИНУ- ХИНА, А.К.ШЕЙНМАН. Изучение адсорбции моно-, ди- и полиаминов на висмутовом и железном электродах. | 75 |
| Ю.М.ВОЛЬФКОВИЧ, В.М.МАЗИН, В.В.ЕЛКИН. Двойнослойные эффекты внутри ионообменной мембраны и на межфаз- ной границе мембрана/электрод | 77 |
| П.С.ВОРОНЦОВ, Е.И.ГРИГОРЬЕВ, Л.И.ТРАХТЕНБЕРГ. Экситон- ные реакции на границе раздела фаз. | 80 |
| М.А.ВОРОТЫНЦЕВ. Адсорбция дипольных молекул на поверх- ности металлического электрода. | 83 |
| М.А.ВОРОТЫНЦЕВ, С.Н.ИВАНОВ. Структура двойного слоя на границе диэлектрик/раствор. | 86 |
| М.Г.ВЯЭРТНУ, Э.К.КРИАДО, П.В.ПЯРСИМЯГИ, У.В.ПАЛМ. Оп- ределение адсорбции иона сравнения в методе сме- шанного электролита с постоянной ионной силой | 89 |
| Т.Г.ГАЛДЫЦКАЯ, В.Н.КАПРАНОВ, А.И.ЛОПУШАНСКАЯ. Термо- динамическое исследование устойчивости электро- химических систем с адсорбцией. | 91 |
| В.М.ГЕРОВИЧ, Б.Б.ДАМАСКИН, В.А.БЕНДЕРСКИЙ, Г.И.ВЕЛИЧ- КО, Д.А.СТРОДЕ. Фазовая диаграмма двойного элект- рического слоя на границе ртутного электрода с растворами электролитов в смесях воды с пропано- лом и изо-пропанолом | 93 |
| Д.Ш.ГЕРШЕНЗОН, Л.Х.СОССИ. Метод решения волнового уравнения света при шероховатой поверхности | 95 |
| А.В.ГОРОДСКИЙ, В.Н.БЕЛЯКОВ, К.А.КАЗДОВИН, Е.М.КОМ- КОВА. Электросорбция фенола и бензойной кислоты на сферических углеродных сорбентах СКН | 97 |
| А.В.ГОРОДСКИЙ, А.И.КАРАСЕВСКИЙ, Д.В.МАТИШОВ. Адиаб- тические электродные процессы | 99 |
| А.В.ГОРОДСКИЙ, А.И.КАРАСЕВСКИЙ, Э.В.ПАНОВ. Differen- циальная емкость границы раздела металл-солевой расплав | 103 |
| И.Г.ГОРИЧЕВ, В.В.БАТРАКОВ, С.А.КОНЬКОВ. Особенности адсорбции катионов на оксидах железа и меди | 104 |
| А.Я.ГОХШТЕЙН. Исследование свойств шероховатых поверх- ностей раздела методом остатка. | 107 |
| Л.К.ГРИГОРЬЕВА, Л.Т.КРЕЩУЛИНА, Э.Л.НАГАЕВ, С.П.ЧИЛИК. | |

| | |
|---|------|
| Влияние размеров малых металлических частиц и тонких пленок на скорость химических реакций на их поверхности | II0 |
| В.А. ГРИНБЕРГ, Е.К. ТУСЕЕВА, А.М. СКУНДИН, Ю.Б. ВАСИЛЬЕВ. Адсорбция и окисление α, α, ω -тригидроперфторалканолов-I на платиновом электроде | II3 |
| Б.Б. ДАМАСКИН, Л.Н. НЕКРАСОВ, М.Е. ДОБРОХОТОВА-СТЕРЛИНА. Двойной слой и кинетика электровосстановления некоторых органических соединений на границе $\text{Hg}(\text{Au})/\text{ДМСО}$ в растворах $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{BF}_4 + [(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{BF}_4$ | II5 |
| Б.Б. ДАМАСКИН, И.А. ПАНКРАТОВА, С.Л. ДЯТКИНА. Модельное описание адсорбционного поведения анионов моно-, ди- и трихлорацетата на ртутном электроде из водных растворов | II8 |
| Ф.И. ДАНИЛОВ, С.А. ПАНАСЕНКО. Гидрофобные эффекты в адсорбционных процессах на различных электродах. | II2I |
| П.Г. ДЛАВАХИДЗЕ, А.А. КОРНЫШЕВ, В.Г. ЛЕВАЛЫЙ. Двойной слой на дипольных поверхностях и теория гидратационных взаимодействий. | II23 |
| Дж.И. ДЖАПАРИДЗЕ, З.А. ХУЦИШВИЛИ. Влияние структуры изомерных бутандиолов и пропандиолов на параметры двойного электрического слоя. | II25 |
| И.М. ДЖУЛАЙ, А.Н. ЧЕМОДАНОВ, Р.М. ЛАЗОРЕНКО-МАНЕВИЧ, Л.А. СКОЛОВА, В.А. ШЕПЕЛИН, Я.М. КОЛОТЫРКИН. Роль поверхностных кислородсодержащих частиц в процессе растворения иридиевого электрода (по данным радиометрических и оптических измерений). | II28 |
| А.В. ЕРМУШЕВ, Т.В. МУРЗИНА, С.К. СИГАЛАЕВ. Метод генерации второй гармоники для исследования адсорбционных свойств серебряного и золотого электрода. | II3I |
| С.И. ЖДАНОВ, Е.А. МАМБЕТКАЗИЕВ. Адсорбционные явления в редокс-системах бисчетвертичных солей дипиридила - виологенов, электрохромных соединений | II34 |
| В.А. ЗАЙЦЕВ. Влияние строения двойного электрического слоя на коррозионное растрескивание металлов. | II36 |
| А.Г. ЗЕЛИНСКИЙ, Р.Ю. БЕК. Емкость двойного слоя свежобразованной поверхности серебряного электрода в кислых и щелочных растворах перхлората натрия | II37 |
| Т.А. ЗЕРИНА, Л.Н. ИВАНОВСКАЯ, А.А. МИЧРИ, А.Г. ПШЕНИЧНИКОВ. Адсорбция I-(2-пропионитрил)-пирролидина на никелированном никелевом электроде. | II39 |
| В.Д. ИВАНОВ, Е.Г. ЦВЕНТАРНЫЙ, Т.Г. НИКИФОРОВА. Влияние | |

| | |
|---|-----|
| ионов редкоземельных элементов на катодный процесс выделения водорода в слабокислых растворах. | 142 |
| Г.И.ИКРЯНИКОВА, В.А.ГОЛОВИН. Описание адсорбции на электродах в смесях пропанол-вода | 145 |
| А.Г.КАПИТОНОВ, Г.А.ПТАНИК. Автоматизированная система для импедансных измерений на твердых электродах . . | 147 |
| Ю.М.КАРТИН, Л.М.ВОРОНЦОВА, Л.З.МАНАЦОВА. Влияние строения двойного электрического слоя на кинетику реакции электрохимического восстановления ароматических нитросоединений в апротонных средах | 149 |
| А.Н.КАРИМОВ, Е.А.МАМБЕТКАЗИЕВ, И.Х.МУЛДАГАЛИЕВА. Электрохимия серебросодержащих систем на твердых электродах в присутствии добавок | 151 |
| Э.В.КАСАТКИН, Е.Б.НЕМУРЧИЛОВА. Особенности электросорбции водорода и хемосорбции кислорода на различных гранях монокристаллического платинового электрода в связи с селективностью процесса электросинтеза персульфат-ионов. | 153 |
| Р.К.КВАРАЦХЕЛИЯ, Т.Ш.МАЧАВАРИАНИ, Г.Р.КВАРАЦХЕЛИЯ. Вольтамперометрия оксианионов халькогенов на твердых электродах. | 156 |
| З.Б.КИМ, А.А.КОРНЫШЕВ, М.Б.ПАРТЕНСКИЙ. О расхождении и отрицательности емкости плотной части двойного электрического слоя в некоторых новых моделях контакта металл-раствор поверхностно-неактивного электролита. | 159 |
| А.Г.КИЧЕЕВ, Ю.А.КВАШНИН, С.Б.КАЛМЫКОВА. Влияние двойного электрического слоя на кинетику электровосстановления кислорода на серебряном электроде. | 161 |
| В.И.КИЧИГИН. Адсорбция электрохимически активного водорода на железном электроде в сернокислых растворах. | 163 |
| В.Н.КОВТУН, Ю.М.ЛОШКАРЕВ, А.В.ФАДЕЕВА. Образование, хемосорбция и химическая активность перекисного радикала кислорода на никелевом электроде | 163 |
| В.А.КОЗЛОВ, Е.В.КРТАЕВА, Р.А.ГЕРАСИМОВ. Изучение строения двойного электрического слоя и адсорбции на твердых и жидких вращающихся электродах с использованием автоматизированной информационно-измерительной системы на базе ПЭ ЭВМ. | 169 |
| Г.А.КОКАРЕВ, В.А.КОЛЕСНИКОВ, Ю.И.КАПУСТИН, И.М.КОДИНЦЕВ. Особенности строения ДЭС и кинетики электродных реакций на оксидах металлов | 172 |

| | |
|---|-----|
| Н.Б.КОНДРИКОВ, И.Е.МЛЫН, Е.Д.КИСЕЛЕВ, И.В.КУЧМА, В.П.БЕРДОГИНА. Хемосорбция кислорода, неорганических и органических соединений на платине в карбонатно-боратных растворах в условиях электроосищения пероксобората натрия. | 175 |
| Л.Д.КОНОВАЛЕНКО, В.С.МУСАРОВА. Влияние обработки ионами треххлористого рутения на параметры контакта полупроводник-электролит. | 178 |
| О.А.КОПИСТКО. Двухимпульсный гальваностатический метод в изучении кинетики первой быстрой стадии ионизации твердого палладия. | 180 |
| Н.В.КОРОВИН, Е.Я.УДРИС, О.Н.САВЕЛЬЕВА, И.П.ТАЗАГУЛОВА. Влияние структуры и состава каталитического покрытия на кинетику катодного выделения водорода в щелочных растворах. | 183 |
| Г.А.КОРЧИНСКИЙ. Кинетика разряда адсорбированных ионов в нестационарном режиме электролиза. | 184 |
| Г.В.КОРШИН, Ан.М.КУЗНЕЦОВ, А.Р.САЙБУЛЛИН, М.С.ШАПНИК. Исследование взаимодействия иона таллия с поверхностью металлов подгруппы меди методом электроотражения. | 187 |
| Г.В.КОРШИН, А.А.ПЕТУХОВ. Исследование адсорбции некоторых ароматических соединений на медном и висмутовом электродах методом модуляционной люминесцентной спектроскопии. | 190 |
| В.Н.КОРШУНОВ, Л.Н.СВИРИДОВА, В.Б.ДОБРОХОТОВ. Кинетика электровыделения водорода в кислых водно-этанольных средах. | 192 |
| В.И.КРАВЦОВ. О роли адсорбционных процессов при электроосаждении платины и свойствах электролитических осадков платины. | 195 |
| А.Л.КРУУЗИМЯГИ, Э.Й.ЛУСТ. Адсорбция изомеров бутилового спирта на гранях монокристалла висмута. | 198 |
| О.С.КСЕНЖЕК, В.С.ГЕВОД. Двойной электрический слой на границе раздела фаз в присутствии цвиттеррионных фосфолипидов. | 201 |
| В.С.КУБЛАНОВСКИЙ, А.В.ГОРОДСКИЙ, В.В.ПОТОЦКАЯ, Н.Е.ЕВТУШЕНКО, А.А.БЕЛОДЕД. Релаксационные процессы в двойном слое при использовании импульсных режимов. | 204 |
| З.И.КУДРЯВЦЕВА, Л.А.БУРКАЛЫЦЕВА, А.Г.ПШЕНИЧНИКОВ. Применение оптико-электрохимического метода для исследования шероховатости и степени окисленности | |

| | |
|---|-----|
| компактного никелевого электрода | 206 |
| И.В.КУДРЯШОВ, В.В.БЕЛИК. Адсорбция малеиновой кислоты на родии, рутении и их сплавах | 209 |
| А.А.КУЗНЕЦОВ. Импеданс выделения водорода на никеле в присутствии адсорбционных слоев 2,7-диметилхинолина | 212 |
| Ан.М.КУЗНЕЦОВ, Р.Р.НАЗМУТДИНОВ, М.С.ШАПНИК. Перспективы использования методов квантовой химии в исследовании двойного электрического слоя | 215 |
| С.И.КУЛАКОВСКАЯ, С.Н.ШАМАЕВ. Влияние циклогексана и пиридина на окисление PuO на вращающихся дисковых электродах из стеклоуглерода и платины | 217 |
| В.Е.КУЛОВ, Б.Н.ЯНЧУК. Изучение адсорбции боргидрид-иона на палладии в щелочных растворах потенциодинамическим методом | 219 |
| Е.М.КУМИНОВ, А.И.ГОЛЬДИН. Собственный спектр электроотражения свинца и оптические переходы в адсорбционных слоях. | 221 |
| Р.М.ЛАЗОРЕНКО-МАНЕВИЧ, Л.А.СОКОЛОВА. Спектроскопическое исследование механизма адсорбции анионов на гидрофильных металлах. | 224 |
| В.И.ЛАРИН, С.В.ПОЛИВАНЦЕВ. Определение стадийности электродных процессов методом электротермографии | 227 |
| О.В.ЛАРИОНОВ. Диагностические критерии хронопотенциометрии и определение природы химических стадий в процессах катодного восстановления металлов из комплексных электролитов | 229 |
| В.З.ЛАТЫПОВА, В.В.ЖУЙКОВ, О.Г.ЯКОВЛЕВА, Ю.М.КАРГИН. Адсорбционная составляющая электрохимических реакций | 232 |
| А.Н.ЛЕВИЧЕВ. Определение свободной энергии адсорбции аминов на твердых электродах в кислых средах | 235 |
| Т.И.ЛЕЖАВА, Н.Ш.АНАНИАШВИЛИ. Зависимость предельного тока диффузии от скорости вращения дискового электрода для двухстадийного процесса. | 238 |
| С.А.ЛИЛИН, А.Д.БОЧАРОВ, А.В.БАЛМАСОВ, А.В.НОСКОВ, Е.М.РУМЯНЦЕВ. Состояние поверхности металлов и сплавов в водно-органических растворах электролитов при высоких анодных потенциалах. | 241 |
| В.Р.ЛООДМАА, А.А.ТЮЙР. Изучение скорости коррозии и ингибирования сплава алюминия с галлием и цинком | 243 |
| К.К.ЛУСТ, Э.Й.ЛУСТ, У.В.ПАЛЬМ. Адсорбция анионов бро- | |

| | |
|--|-----|
| мида на гранях монокристалла висмута из водной среды. | 245 |
| Э.И.ЛУСТ, К.К.ЛУСТ, М.Э.МОЛДАУ, Р.Я.ПУЛЛЕРИТС, У.В.ПАЛЪМ. Сравнительное сопоставление границ идеальной поляризуемости висмутитового и сурьмяного электродов . | 249 |
| С.Г.МАЙРАНОВСКИЙ. Экспериментальная оценка влияния поля электрода на протонодонорную активность воды в приэлектродном пространстве. | 253 |
| Н.Д.МАЛЫЦЕВА, В.А.МАКАРОВ, О.Г.КОЗИНЦЕВ. Определение емкости двойного электрического слоя и кинетических параметров анодных реакций в системе $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ методами фарадеевского импеданса и оди- ночных импульсов тока. | 255 |
| Г.Н.МАНСУРОВ, А.С.БЛУВШТЕЙН, Н.В.СЫРЧИНА. Адсорбционные свойства тонкопленочных висмутитовых электродов. . . | 257 |
| А.И.МАРШАКОВ, А.П.НАЗАРОВ, А.П.ЛИСОВСКИЙ, Ю.Н.МИХАЙЛОВСКИЙ. Роль адсорбционных процессов при коррозии и наводороживании железа в окислительных средах и в присутствии протонсодержащих лигандов. | 259 |
| А.К.МЕДВЕДЕВ, А.И.МАСЛИЙ. Использование данных о емкости двойного слоя для интерпретации особенностей кинетики электроосаждения меди на твердом мед- ном электроде. | 261 |
| И.А.МЕЛЬНИЧЕНКО, В.С.БУРЫКИНА, Л.Г.СЕЧИН. Температурные исследования адсорбции и ингибирующего действия смесей алифатических спиртов и карбоновых кислот . | 264 |
| Д.К.МЕНДАЛИЕВА, Н.С.КЫБРАЕВА, М.К.НАУРЫЗБАЕВ. Адсорбция и влияние некоторых азотсодержащих ВМС на разряд металлов на твердых электродах | 266 |
| М.В.МИРКИН, А.П.НИЛОВ, Х.З.БРАЙНИНА. Трехмерная нуклеация и рост зародышей на поверхности твердого электрода с учетом заряжения двойного слоя | 268 |
| Л.А.МИРКИНД, Е.И.АКСИМЕНТЬЕВА, А.Л.СИБИРЕВ. Адсорбционные явления на электродах в системах для нанесения органических покрытий. | 271 |
| А.М.МИХАЙЛОВА, И.Л.ХАРИНА, В.Н.РОДИОНОВ. Влияние растворителей и механических воздействий на строение двойного электрического слоя на твердых электродах в твердых электролитах | 273 |
| В.А.МОЛОДОВ, Л.А.ХАНОВА. Адсорбция хлорофилла на золотом электроде и ее влияние на развитие поверхности. . | 276 |
| Р.М.МУХАМЕТШИНА, Л.Т.ГУСЕВА, П.У.ГАМЕР. Адсорбционные | |

| | |
|---|-----|
| явления на медном электроде при разряде комплексов Cu (II) с фосфорорганическими лигандами. | 279 |
| Л.И.НЕЙ, Т.Т.ТЕННО. Электровосстановление кислорода на никеле и никроме | 281 |
| А.Ф.НЕСТЕРЕНКО, В.В.ФАСТОВЕЦ, Г.В.ТКАЧЕНКО, Е.В.МУРАШЕВИЧ, Н.Г.БАХТИЯРОВ. Исследование отдельной и совместной адсорбции ПАВ на границе раздела с использованием хроматографического метода анализа. | 283 |
| Е.С.НИМОН, А.В.ЧУРИКОВ, А.Л.ЛБВОВ. Фотоэлектрохимические процессы на границе литий/неводный раствор | 285 |
| И.М.НОВОСЕЛЬСКИЙ, Н.И.МАКСИМКО. Компьютерная модель и реальность модификации в растворах поверхностей дислокационных кристаллов Cu и Ni. | 288 |
| Г.А.НЯУРА, А.А.МАЛИНАУСКАС. Исследование адсорбции на медном электроде методом усиленного поверхностью комбинационного рассеяния. | 291 |
| В.Б.ОБРАЗЦОВ, Ю.А.ПАРФЕНОВ, И.А.ШЕВЛЯКОВ, Д.А.ГОЛОВКО. Адсорбционные и кинетические исследования на поликристаллических электродах с обновляемой поверхностью | 294 |
| У.В.ПАЛЫМ, Б.Б.ДАМАСКИН, М.А.САЛВЕ. Специфическая адсорбция из бинарных растворов галогенидов на висмуте на примере различных моделей ионной адсорбции. | 296 |
| У.В.ПАЛЫМ, Э.Й.ЛУСТ, Т.ВИТАНОВ, А.ПОПОВ. Сопоставление кристаллографических и электрохимических характеристик граней монокристалла висмута и серебра. | 299 |
| У.Э.ПАСТ, А.Р.АЛУМАА, В.Г.ВЯЭРТНУ, М.М.КАРЕЛЬСОН, У.В.ПАЛЫМ. Квантовохимический анализ адсорбционного поведения серусодержащих органических соединений на висмуте | 307 |
| В.Н.ПАУТОВ. Адсорбция роданид-ионов на серебре. | 310 |
| А.В.ПЕВНЕВА, И.М.ГИМАШЕВА. Адсорбция производных акридина и ее влияние на электровосстановление азотной кислоты на латуни. | 313 |
| О.А.ПЕТРИЙ, Т.Я.САФОНОВА, Ш.Ш.ХИДИРОВ. О природе торможения реакции электровосстановления анионов на металлах группы платины. | 315 |
| О.А.ПЕТРИЙ, Н.В.СМИРНОВА. Закономерности адсорбции этиленгликоля и щавелевой кислоты на чистом и модифицированном адатомами платиновом электроде. | 318 |
| М.И.ПОДГОРНАЯ, Н.В.ФЕДОРОВИЧ, Е.В.СТЕНИНА. Зависимость влияния адсорбции адамантановой кислоты от pH рас- | |

| | |
|---|-----|
| твор на кинетику восстановления анионов | 321 |
| Б.И.ПОДЛОВЧЕНКО, Е.А.КОЛЯДКО. Потенциалы нулевого заряда и адсорбция кислорода на электродах из металлов группы платины в присутствии на поверхности адатомов серебра. | 324 |
| А.Н.ПОДОБАЕВ, Т.Р.АГЛАДЗЕ. Применение метода ступенчатой упругой деформации в потенциостатических условиях для изучения адсорбционных свойств серебряного электрода | 327 |
| Г.Ф.ПОТАПОВА, Э.В.КАСАТКИН, И.П.СКАРЗОВ, П.А.ХДАН. Влияние фторид-иона на адсорбцию кислорода на платине и кинетику выделения озона | 329 |
| А.А.ПРУКС, Х.Э.КЕЙС. Изучение электроокисления аммиака в щелочных растворах | 332 |
| Т.А.РАУД, М.М.ЛЕПИК, Т.Х.СИЛК, У.В.ПАЛЫМ. Изучение азимутальной анизотропии граней монокристалла висмута эллипсометрическим методом. | 334 |
| Т.А.РАУД, Т.Х.СИЛК. Эллипсометрическое исследование взаимодействия тиомочевины с гранями монокристаллического висмутитового электрода | 337 |
| М.Ф.РЕЗНИК, Д.М.ПУБ. Особенности строения двойного слоя и кинетики выделения хлора на низколегированных (5 % RuO_2) ОРТА. | 340 |
| С.М.РЕШЕТНИКОВ, М.А.ПЛЕТНЕВ, Л.Л.МАКАРОВА, И.Н.ШАБАНОВА. Применение рентгеноэлектронной спектроскопии для изучения адсорбции четвертичных солей аммония и арсония на железе | 343 |
| Н.А.РОГОЖНИКОВ, Р.Ю.БЕК. Кинетика адсорбции ионов цианида на золоте. | 345 |
| З.А.РОТЕНБЕРГ, Н.В.НЕКРАСОВА. Импеданс свинцового электрода в I N серной кислоте при анодных потенциалах. | 347 |
| Р.Р.САЛЕМ. Химический потенциал электронов в металле и двойной электрический слой. | 350 |
| Р.М.-Ф.САЛИХДЖАНОВА, Г.И.ГИНЗБУРГ. Вольтамперометрия при выполнении задач исследования двойного слоя и процессов адсорбции и ее приборное обеспечение. | 352 |
| В.А.САФОНОВ, С.А.СОКОЛОВ. Двойной электрический слой на обновляющемся алюминиевом электроде в апротонных средах. | 353 |
| И.Е.СТАСЬ, В.А.БРАМИН. Двойной слой и кинетика элект- | |

| | |
|--|-----|
| рохимических процессов в высокочастотном электромагнитном поле | 356 |
| Е.В.СТЕНИНА. Закономерности двумерной конденсации органических соединений на электродах | 359 |
| Ю.К.ТАММ, Л.В.ТАММ, П.М.ВАРЕС, Я.И.АРОЛЬД. Влияние галогенид-ионов на закономерности катодного выделения водорода на железе, кобальте и никеле | 362 |
| Т.Т.ТЕННО, А.А.МАШИРИН. Движение газа в диффузионном слое | 365 |
| М.Н.ТЕР-АКОПЯН, В.К.ЧУБАРОВА, Э.С.СЕВАСТЬЯНОВ. Представления об атомной шероховатости поверхности и свойства границы раздела поликристаллический серебряный электрод/раствор | 367 |
| Ю.М.ТЮРИН, В.И.НАУМОВ, А.Л.ГАЛКИН, В.В.ИЗОТОВА. Заряженные и незаряженные анодные пленки на металлах платиновой группы и их влияние на структуру двойного слоя и на кинетику реакций выделения кислорода и хлора | 370 |
| А.Е.УКШЕ. Эффекты зарядовой нелинейности и постоянства угла сдвига фаз импеданса двойного слоя | 373 |
| Е.А.УКШЕ. Динамика установления равновесных потенциалов при химическом импульсе — мгновенном изменении состава внешней среды | 376 |
| М.И.УРБАХ. Теоретическое описание оптических свойств шероховатых электродов | 379 |
| Ю.Ф.ФАТЕЕВ, Г.С.ШАПОВАЛ, О.Э.МИКУЛИНА, В.А.БАГРИЙ. Адсорбция ПАВ на поверхности металла на трехфазной границе металл-раствор-полимер | 382 |
| Ю.В.ФЕДОРОВ. Алгоритм расчета ψ_1 -потенциала в кинетическом уравнении восстановления водорода с использованием экспериментальных данных для твердых электродов | 385 |
| Н.В.ФЕДОРОВИЧ, Г.Н.БОТУХОВА, С.А.ВОРОБЬЕВА. Природа элементарного акта реакции восстановления анионов и влияние адсорбции органических и неорганических катионов | 387 |
| Н.В.ФЕДОРОВИЧ, С.А.ВОРОБЬЕВА, Г.Н.БОТУХОВА. Механизм реакции восстановления бромат-аниона на эвтектическом сплаве индий-галлий | 390 |
| А.М.ФУНТИКОВ, И.Г.БЕКАСОВА. Исследование адсорбционных свойств серебряного электрода методами импеданса и модуляционной интерферометрии | 392 |

| | |
|--|-----|
| А.М.ФУНТИКОВ, С.К.СИГАЛАЕВ, В.Е.КАЗАРИНОВ. Связь гигантского комбинационного рассеяния света с возбуждением локальных плазмонов на неравновесных структурных дефектах поверхности серебра. | 394 |
| М.О.ХОХАШВИЛИ, В.А.ЧАГЕЛИШВИЛИ, Ш.С.ДЖАПАРИДЗЕ. Исследование границы раздела металл/растворы электролитов методом электромагнитных излучений. | 397 |
| Г.А.ЦАГАРЕЛИ, Л.Н.ДЖАПАРИДЗЕ, Ш.М.МАХАТАДЗЕ. Применение вращающегося диокового электрода с тольцом для изучения процесса электроосаждения диоксида марганца. | 400 |
| Г.А.ПИРЛИНА, А.М.ФУНТИКОВ, В.Е.КАЗАРИНОВ. Адсорбционная неоднородность поверхности платины и электро-рассеяния света | 403 |
| Л.Е.ЦЫГАНКОВА. Критерии сольвофильности металлов, характеризующихся высокими скоростями ионизации | 406 |
| В.И.ЧЕРНЕНКО, Д.Э.УДОВЕНКО, И.И.ПАПАНОВА. Двойной слой и кинетика при импульсных режимах электролиза | 409 |
| С.Ф.ЧЕРНЫШОВ, Л.И.АЛЬТЕНТАЛЛЕР, А.Г.ПИНЕЖНИКОВ. Влияние степени окисленности дисперсного скелетного катализатора на адсорбцию водорода и кислорода из газовой фазы и раствора электролита. | 412 |
| Л.Е.ЧУВАЕВА, <u>Н.Я.БУНЭ</u> , В.В.ЛОСЕВ. Влияние состояния поверхности платинового анода на кинетику выделения хлора | 415 |
| В.В.ПАЛАГИНОВ, Д.М.ПУБ, Э.В.КАСАТКИН. Потенциодинамическое и хронопотенциометрическое исследование адсорбированных частиц на пленочных оксидометаллических электродах | 418 |
| И.В.ШЕВЕЛЕВА, В.Ю.ГЛУЩЕНКО. Адсорбция органических соединений на углеродных волокнистых электродах | 420 |
| Е.М.ШЕМБЕЛЬ, И.М.МАКСИТА, А.С.СТРИЖКО, О.С.КСЕНЖЕК. Влияние природы растворителя и соли на строение двойного электрического слоя и кинетику электродных процессов | 423 |
| И.Н.ШЕРСТОБИТОВА. Адсорбция некоторых поверхностно-активных органических веществ на цинке и ее влияние на кинетику выделения водорода в серной кислоте. | 426 |
| Г.Д.ШИЛОТКАЧ, С.И.ГИЛЬМАНШИНА, Г.А.ДОБРЕНЬКОВ. Адсорбция молекул и ионов бензойной кислоты на висмутовом электроде | 429 |

| | |
|---|-----|
| А.В.ШЛЕТАКОВ, В.Н.АНДРЕЕВ, В.Е.КАЗАРИНОВ. Состав и свойства продуктов хемосорбции двуокиси углерода на платинированной платине | 432 |
| А.Б.ЭРШЕР. Об эффективных размерах адсорбированных молекул | 434 |
| Л.К.ЯТУНОВА, С.М.БЕЛОГЛАЗОВ. Влияние высокочастотного электромагнитного поля, наложенного на границу раздела металл-раствор, на торможение разряда и адсорбцию водорода металлом катода N-содержащими органическими молекулами. | 437 |
| А.А.ЯКОВЛЕВА, Е.А.НАЖИВИН, И.Л.КУВИНОВА, И.Г.ШАМРИЦКАЯ. Влияние pH и состава раствора на состояние поверхности платины, родия, иридия в процессах электросинтеза при высоких потенциалах | 439 |
| УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ | 442 |

ДВОЙНОЙ СЛОЙ И АДОРЦИЯ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ УПН.
Тезисы докладов всесоюзного симпозиума 23-25 июня 1988 г.
На русском языке.
Тартуский государственный университет.
ЗССР, 202400, г. Тарту, ул. Пикколи, 18.
Ответственный редактор У. Палым.
Подписано к печати 19.05.1988.
МВ 02729.
Формат 60х90/16.
Бумага писчая.
Машинопись. Ротапринт.
Условно-печатных листов 26,74.
Учетно-издательских листов 25,87. Печатных листов 28,75.
Тираж 500
Заказ № 515.
Цена I руб. 80 коп.
Типография ТТУ, ЗССР, 202400, г. Тарту, ул. Тийги, 78.